# Elektrolytische Reduktionsversuche von Kaliumferricyanid mittelst Wechselstrom.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
**Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.


Vorgelegt von
**Diplomingenieur Anton Waldmann**
aus Ottobeuren


Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1910

---


München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

# Elektrolytische Reduktionsversuche von Kaliumferricyanid mittelst Wechselstrom.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
**Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND. BAU BIBL.

Vorgelegt von
**Diplomingenieur Anton Waldmann**
aus Ottobeuren

Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 1910

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0111

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.
Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande des anorganisch-elektrochemischen Laboratoriums, Herrn PROF. DR. W. MUTHMANN sowie Herrn PROF. DR. H. HOFER, auf dessen Anregung die nachstehende Arbeit entstand, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

# Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der Herrleschen Untersuchungen [1]) über Elektrolysen mit Wechselstrom und hat den Zweck, das Verhalten von Ferricyankaliumlösungen für sich, sowie mit verschiedenen Zusätzen, bei der Wechselstromelektrolyse zu studieren.

Da sich Herrle in der Einleitung zu seiner Arbeit bereits über das Wesen der Wechselstromelektrolyse geäussert hatte, so ist es nicht nötig, hier näher darauf einzugehen.

Bei der Elektrolyse des Ferricyankaliums allein wurde gefunden, daß der Wechselstrom nennenswerte Wirkungen nicht ausübt. Das Auftreten minimaler Quantitäten von Berlinerblau bei der Wechselstromelektrolyse ist wohl darauf zurückzuführen, dass Spuren von Ferricyanresten einesteils zu Ferrocyanresten reduziert, andernteils zu Ferriionen oxydiert werden, welche dann zu Berlinerblau zusammentreten. Dauert die Einwirkung des Wechselstromes jedoch lange genug, so geht auch die Bildung von Berlinerblau in ziemlich großem Maßstab vor sich.

1) Dissertation von Herrle über Elektrolysen mit Wechselstrom. München 1909.

Es frug sich nun, ob es möglich wäre, durch Zufügung solcher Körper, welche bei der Wechselstromelektrolyse nur oxydiert, aber nicht reduziert werden können, die Reduktion des Ferricyankaliums zu bewerkstelligen. Nach den Untersuchungen von Herrle ist z. B. Ammoniak ein solcher Körper, der durch Wechselstromelektrolyse nur oxydiert werden kann, wobei Stickstoff frei wird, so daß der entstehende Wasserstoff Reduktionswirkungen ausüben kann.

Während Herrle nur unter Verwendung organischer Körper solche Reduktionsprozesse versucht hatte, studierte ich zunächst das Verhalten des Ferricyankaliums unter Zusatz von Ammoniak.

Dabei stellte sich heraus, daß sich Ferricyankalium in der Tat mittelst Ammoniak zu Ferrocyankalium reduzieren läßt. Es gelingt jedoch in keinem Falle, die Reduktion zu einer vollständigen zu machen, da immer eine bestimmte Menge Ferricyankalium unangegriffen bleibt. Daß in der Tat die Unmöglichkeit besteht, das Salz bis zu Hundert Prozent zu reduzieren, wurde daran erkannt, daß sogar Ferrocyankaliumlösungen sich sowohl mit als ohne Ammoniak bis zu einem bestimmten Prozentsatz in Ferricyankalium überführen lassen.

Auch Oxalsäure ist eine Substanz, welche durch Wechselstrom nur oxydiert werden kann, wobei Kohlensäure entsteht, so daß der freiwerdende Wasserstoff zu Reduktionszwecken verwendet werden kann.

Im Gegensatz zum Ammoniak wurde dabei gefunden, daß die Reduktion des Ferricyankaliums viel früher aufhört. Da es nicht ausgeschlossen war, daß die geringen Reduktionswirkungen darauf zurückzuführen sind, daß der Elektrolyt bei Gegenwart von Oxylsäure sauer ist, so wurde statt der Säure ein Salz der Oxalsäure verwendet. Ich bediente mich dabei des Ammonoxalates, da ich es für

möglich hielt, daß bei Anwesenheit dieses Salzes vielleicht auch die Ammonium-Jonen in Reaktion treten würden. Es zeigte sich jedoch, daß sich Ammonoxalat gegen Wechselstrom fast genau so erhält, wie freie Oxalsäure, indem die Oxydation des Ammoniumrestes ganz verschwindend klein ist. Wie nicht anders zu erwarten war, verhielt sich das Ammonoxalat gegen Ferricyankalium genau sowie Oxalsäure, indem dieselbe Menge Ferricyankalium reduziert wurde.

Schließlich sind auch noch weitere Reduktionsmittel wie Hydrazin und Hydroxylamin in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden.

Dabei stellte sich heraus, daß die Salze dieser Basen ziemlich leicht oxydierbar sind, eine Reduktion dagegen nicht erleiden. Besonders das Hydrazin ließ erwarten, daß es sich in seinen Reduktionswirkungen dem Ammoniak an die Seite stellt, wenn nicht gar es übertrifft. Bei der Elektrolyse ergab sich jedoch, daß die Reduktion im Gegenteil nicht so weit fortschreitet, wie beim Ammoniak.

Eigentümlicherweise zeigt das Hydroxylaminsulfat ein ganz verschiedenes Verhalten, je nachdem es für sich oder bei Anwesenheit von Ferricyankalium elektrolysiert wird. Letzteres gibt sonderbarerweise Veranlassung zur Bildung von Stickoxyd, während bei der Elektrolyse des Hydroxylaminsulfats keine Spur von Stickoxyd entsteht. Die Reduktion des Ferricyankaliums gelingt dabei nur in ganz geringem Maße.

## Neutrale Ferricyankaliumlösungen.

Die ersten Versuche, welche zur Orientierung über die bei der Elektrolyse des Ferricyankaliums mit Wechselstrom auftretenden Erscheinungen dienen sollten, wurden mit einer 5 prozentigen Lösung des käuflichen, zweimal umkrystallisierten Ferricyankaliums ausgeführt. Die Anordnung der Apparatur war anfänglich genau so getroffen, wie es bei den Untersuchungen über die sekundären Alkalisulfite der Fall war.[1]) Als Elektrolysengefäß diente ein mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen gasdicht verschlossener Glaszylinder. In den beiden seitlich angebrachten Bohrungen war einerseits ein einfaches Glasrohr und anderseits ein ⊣ Rohr eingeführt. In diesen beiden Röhren waren die Elektroden, Platinbleche, welche an kurze Platindrähte angeschweißt sind, durch Gummistopfen luftdicht befestigt. Da es von Bedeutung ist, die während der Elektrolyse eventuell auftretenden Konzentrationsunterschiede in der Lösung zu vermeiden, mußte der Elektrolyt kräftig durchgerührt werden. Die Rührung hatte bei vollkommen gasdichtem Abschluß stattzufinden, weshalb eine dem

1) Dissertation von Herrle über Elektrolysen mit Wechselstrom. München 1909.

Apparat von Hofer nachgebildete Vorrichtung verwendet wurde, bei welcher nur die Glocken aus Glas statt aus Eisen bestanden.

Die Vorrichtung zeigt die folgende Anordnung: Ein ziemlich weites Glasrohr, das sich luftdicht an die mittlere Bohrung des Gummistopfens anschließt und unterhalb desselben endigt, ist an seinem oberen Ende von einem zweiten etwas weiteren Glasrohrstück umgeben. Mittelst eines durchbohrten Gummistopfens, der das engere Rohr umschließt, ist das untere Ende des Rohrstückes abgeschlossen. Der Glasrührer, dessen Durchmesser so gewählt ist, daß er sich im inneren Rohr bequem drehen kann, ohne anzustoßen, ist ebenfalls von einem Glasrohrstück umgeben, dessen ober esEnde mittelst eines durchbohrten Stopfens gasdicht am Rührer befestigt ist. Die Weite des ebenerwähnten Rohres muß derart sein, daß es leicht zwischen die beiden anderen hineingeschoben werden kann, da es sich ebenfalls mit dem Rührer dreht. Zwischen den beiden Glasröhren befindet sich eine Schicht Quecksilber, welche einen gasdichten Verschluß sichern soll.

Um die Gase, die sich möglicherweise bei der Elektrolyse entwickeln, aufzufangen, wurde der seitliche Arm des vorhin erwähnten ⊣ Rohres mit einem in ccm eingeteilten Eudiometerrohr verbunden.

Die Stromstärke wurde mit einem technischen Instrument für 50 Perioden gemessen, da der Wechselstrom die gleiche Periodenzahl aufwies. Eine Eichung des Ampèremeters wurde nicht vorgenommen, weil es bei den nachfolgenden Untersuchungen nur auf das relative Stromverhältnis ankam.

Der Versuch wurde bei einer Stromstärke von 3,5 Amp. begonnen. Die Spannung belief sich dabei auf 7,2 Volt. Da der Widerstand des Elektrolyten ziemlich bedeutend war, also ein beträchtlicher Anteil der Stromarbeit in Wärme umgesetzt wurde, mußte die Lösung kräftig gekühlt werden.

Nach einer halben Stunde färbten sich die Elektroden auf den Innenseiten tief dunkelgrün, welche Färbung nach längerer Elektrolysendauer rein blau wurde. Die Farbe der Lösung änderte sich ebenfalls nach Grün. Die Farbennüance wurde jedoch allmählich verstärkt, bis schließlich eine grünschwarze Färbung zu konstatieren war. Gasentwicklung trat nur in ganz unbedeutendem Maße ein. Die Elektrolyse war fünf Stunden lang durchgeführt worden.

Nach Stromunterbrechung wurde sowohl die Lösung, wie auch der auf den Elektroden befindliche Niederschlag näher untersucht.

Einige ccm des Elektrolyten im Reagensglas mit dest. Wasser verdünnt, zeigten sofort wieder die erwähnte grüne Farbe. Durch Zugabe von Natronlauge wurde das Verschwinden des satten Grüns bewirkt, an dessen Stelle eine gelbbraune Färbung trat. Als ich die Lösung erhitzte, hellte sie sich plötzlich auf und zeigte wieder die schöne goldgelbe Farbe, die einer reinen Ferricyankaliumlösung eigen ist. In der Lösung aber waren zahlreiche braune Flocken suspendiert. Dieselben wurden abfiltriert, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Auf Zugabe von Rhodankalium trat die charakteristische rote Farbe des Ferrirhodanids auf, so daß die Flocken nichts anderes als Ferrihydroxyd waren. Letzteres rührte natürlich von dem in der Flüssigkeit suspendierten Berlinerblau her, welches auch die grüne Farbe der elektrolysierten Lösung bedingte, die eine Mischfarbe aus dem Berlinerblau und dem Gelb der Ferricyankaliumlösung vorstellte. Uebrigens sei gleich an dieser Stelle bemerkt, daß ein Teil des gelösten Berlinerblau sich als blauer Niederschlag an den Gefäßränden ausscheidet, wenn man die elektrolysierte Lösung einige Tage sich selbst überläßt.

Als ich einige Krystalle von Ferricyankalium in Wasser auflöste und eine sehr stark verdünnte Ferroammoniumsulfatlösung hinzusetzte, bildete sich tatsächlich kein blauer Niederschlag, sondern nur eine grüne Farbe.

Um noch nachzuweisen, daß der auf den Innenseiten der Elektroden festhaftende Niederschlag ebenfalls Berlinerblau war, spülte ich dieselben zunächst mit dest. Wasser ab und übergoß den auf den Blechen befindlichen blauen Körper mit Natronlauge, wodurch sich dieselben augenblicklich braun färbten. Nach abermaligem Abspülen mit dest. Wasser löste ich den Niederschlag in Salzsäure. Zugabe einiger Tropfen Rhodankalium bewirkten das Erscheinen der erwarteten Rotfärbung. Die von den braun gewordenen Elektroden abgetropfte Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von Salzsäure und Ferrichlorid schön tiefblau, enthielt also Ferrocyankalium. Da Berlinerblau als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Alkalien in Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium zerlegt wird, und diese Komponenten sowohl im Niederschlag als auch in der grünen Lösung nachgewiesen werden konnten, so ist hiemit erwiesen, daß sich im Laufe des Versuches Berlinerblau bildet.

Ich führte noch einen weiteren Versuch aus, um zu sehen, ob das Ferricyankalium durch Wechselstrom bei längerer Zeitdauer eine stärkere Zersetzung erleidet. Um diese Bestimmung ausführen zu können, mußte der Gehalt der Lösung an Ferricyankalium vor und nach der Elektrolyse genau bestimmt werden. Diese Bestimmung kann auf titrimetrischem Wege erfolgen.

Ich versuchte zunächst genau nach den Angaben des Lehrbuches von v. Miller und Kiliani zu verfahren. Nach dieser Vorschrift wird die Lösung zuerst mit festem Jodkalium, dann mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure und Zinkvitriollösung

und schließlich mit doppeltkohlensaurem Nartium in geringem Ueberschuß versetzt. Hierauf läßt man die Lösung des Natriumthiosulfats bis zur völligen Entfärbung zufließen, fügt Stärkelösung hinzu und mißt den Ueberschuß des Thiosulfats durch Jodlösung zurück.

Leider gelangt man nach diesem Verfahren nicht zu gleichwertigen Resultaten. Zur Prüfung der Genauigkeit dieser Methode löste ich 1,605 g reines Ferricyankalium in 50 ccm Wasser auf. 10 ccm hievon benötigen der Theorie nach 19,51 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat. Vier Titrationen wurden ausgeführt, wozu 20,2 19,4 19,1 19,7 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat erforderlich waren. Nun giebt schon Mohr in seinen Titrationsmethoden an, daß Jod bei Anwesenheit von Karbonaten oder Bikarbonaten keine übereinstimmenden Resultate liefert.

Ich versuchte nun, die Titrationen in saurer Lösung auszuführen, also kohlensaures Natrium wegzulassen. Auf diese Art gelang es tatsächlich, Ferricyankaliumlösungen sehr genau zu bestimmen. 5 ccm einer 5 %igen Ferricyankaliumlösung verbrauchen der Theorie nach 15,2 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat. In der Tat waren von einer mit zweimal umkrystallisiertem Kaliumbichromat genau eingestellten $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat 15,2 ccm nötig. Diese Bestimmungen wurden öfters wiederholt und ergaben immer dieselben Resultate.

Nach diesen Feststellungen wurde eine 5 %ige Ferricyankaliumlösung 6 Stunden lang unter Anwendung einer Stromstärke von 3 Amp. elektrolysiert. Die Spannung betrug dabei 7,0 Volt. 5 ccm des Elektrolyten beanspruchten zu Beginn des Versuches 15,2 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat. Trotzdem sich nun im Laufe der Elektrolyse Berlinerblau bildet bezw. Ferricyankalium zersetzt wird, so trat keine Aenderung im Titer der Lösung ein. Auch nach Stromunterbrechung brauchten 5 ccm Elektro-

lyt 15,2 ccm $^1/_{20}$n Natriumthiosulfat. Die Gasausbeute betrug nur 5 ccm.

Außer diesen Versuchen stellte ich noch einige weitere an, um den Einfluß der Stromstärke sowie der Zusätze von Säure bezw. Alkali auf die Vorgänge im Elektrolyten zu prüfen.

## Variationen in der Stromstärke.

Was die Variation der Stromstärke betrifft, so wurden Versuche bei $1^1/_2$ Amp. und 3 Amp. eingestellt. Die zugehörigen Spannungen betrugen 4,0 Volt und 6,0 Volt. Dabei ergab sich das erwartete Resultat, daß mit der Vergrößerung der Stromstärke der Prozeß dementsprechend schneller verläuft; so betrug die Gasausbeute in einem Fall bei 6 Stunden Versuchsdauer 2 ccm, im anderen Falle in derselben Zeit 4 ccm. Natürlich dauerte es bei der niederen Stromstärke auch längere Zeit, bis sich die Bleche grün bezw. blau färbten.

Die Versuche in sauren bezw. alkalischen Lösungen, die ich weiterhin ausführte, waren auch insoferne von Interesse, als sich daraus ersehen ließ, ob solche Zusätze die Zersetzung des Ferricyankaliums, die in der neutralen Lösung nur sehr gering ist, wesentlich verstärken.

## Saure Ferricyankaliumlösungen.

Hinsichtlich des Zusatzes von 25 %iger Salzsäure, von der $^1/_2$ ccm zur Verwendung kam, wobei die Stromstärken wiederum $1^1/_2$ Amp. und 3 Amp. betrugen, ergaben sich dieselben Resultate, wie bei den vorausgehenden Versuchsreihen.

## Alkalische Ferricyankaliumlösungen.

Was den Zusatz von Lauge anbelangt, so konnte als einziger Unterschied gegenüber den sauren Ferricyankaliumlösungen konstatiert werden, daß sich natürlich nicht Berlinerblau bildet, weil letzteres von Alkalien zerlegt wird.

Die Elektroden bedeckten sich mit einem braunen Ueberzug. Dieser war in Salzsäure mit gelber Farbe löslich und ergab mit Rhodankalium die rote Farbe des Eisenrhodanids. Der Niederschlag war also Ferrihydroxyd.

Es war nun noch von Interesse, zu untersuchen, ob nicht durch lange Zeit fortgesetzte Behandlung mittelst Wechselstrom sich nicht doch eine beträchtliche Minderung in der Konzentration bezw. eine bedeutende Zersetzung herausstellen werde.

Der Elektrolyt, wiederum eine 5%ige Lösung von Ferricyankalium, wurde 80 Stunden lang bei einer Stromstärke von 3,5 Amp. mit Wechselstrom elektrolysiert. Die Lösung war im Laufe der Zeit ganz undurchsichtig geworden.

Nach Stromunterbrechung ließ ich den Elektrolyten einige Tage stehen. Am Boden hatte sich eine mehrere mm hohe Schicht von Berlinerblau abgesetzt. Die Elektroden waren auf den Innenseiten und den äußersten Rändern der Außenseiten tiefblau gefärbt. Durch Titration konnte festgestellt werden, daß 80% des vorhandenen Ferricyankaliums zerstört worden waren. Die Gasausbeute belief sich auf 28 ccm.

Faßt man die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammen, so ist zu ersehen, daß es wohl möglich ist, Ferricyankalium mittelst Wechselstrom zu zersetzen. Der Vorgang besteht darin, daß Ferricyanreste einerseits zu Ferrocyanresten reduziert, andererseits zu Ferriionen oxydiert werden, die dann zu Berlinerblau zusammentreten. Was

mit den durch Sprengung des Cyanrestes erhaltenen Spaltstücken an Cyan geschieht, ließ sich nicht feststellen.

## Ferricyankalium und Ammoniak.

Im folgenden sind zuerst die Versuche beschrieben, welche wie bisher mit 5% igen Ferricyankaliumlösungen durchgeführt wurden. Erst darnach folgen Versuche, bei welchen 10% ige Ferricyankaliumlösungen zur Verwendung kamen.

Zur genauen Erforschung der bei der Elektrolyse des Ferricyankaliums unter Zusatz von Ammoniak auftretenden Erscheinungen und Vorgänge war es notwendig, Konzentration der Lösung und Menge des zuzusetzenden Ammoniaks systematisch zu variieren, um auf diese Weise die günstigsten Verhältnisse für eine möglichst weitgehende Reduktion des Ferricyankaliums bei Anwesenheit von Ammoniak herauszufinden; ferner auf titrimetrischem Wege die nach bestimmten Zeiten bezw. nach Beendigung jeden Versuches unreduziert gebliebenen Mengen des Salzes festzustellen, schließlich analytisch die in der Lösung eingetretenen Veränderungen zu prüfen. Die Gasanalysen sollten ein getreues Bild von dem Verlauf der Reduktion bezw. von dem endlichen Stillstand derselben ergeben.

Von hier ab kam ein kleinerer Glascylinder zur Aufnahme des Elektrolyten zur Verwendung, d. h. es wurde mit geringeren Mengen von Lösung gearbeitet, um die Elektrolysendauer für die einzelnen Versuche nicht unnötig verlängern zu müssen. Gleichzeitig mit dieser Abänderung entschloß ich mich, den Apparat etwas zu vereinfachen und die Rührung anstatt durch den Glasrührer durch die Elektroden selbst zu bewerkstelligen. Zu diesem

Zwecke waren die an den Platinblechen zur Stromzuleitung befestigten Platindrähte von einander durch ein dünnes Glasrohr isoliert, durch ein weiteres Glasrohr gesteckt und gasdicht abgeschlossen. Die Zuleitungsdrähte führten durch zwei am oberen Ende der Röhre befindliche Öffnungen zu den beiden von einander isolierten Metallringen, die auf einer auf das Glasrohr konzentrisch aufgebrachten Isolierhülse fest montiert waren. Den Messingringen selbst wurde der Strom durch Messingschleiffedern zugeleitet. Selbstverständlich ist, daß der Quecksilberverschluß der Rührvorrichtung beibehalten wurde.

Um bei allen Elektrolysen den gleichen Elektrodenabstand zu haben, wurden die Platinbleche durch einen aus ganz dünnem Glasstab entsprechend konstruierten, abnehmbaren Glasrahmen in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten.

Einer Unterbrechung der Elektrolyse nach jeder Gasmessung wurde dadurch vorgebeugt, daß an Stelle des bei den bisherigen Versuchen benützten einfachen ⊤ Rohres ein Doppel ⊤ Rohr zur Verwendung kam, mit dem zwei Eudiometerröhren verbunden werden konnten. Wurde in dem einen Eudiometerrohr eine Messung vorgenommen, so wurde, nachdem hier ein gewißes Quantum Gas aufgefangen war, der Glashahn dieses Rohres verschlossen und der des anderen geöffnet. Wurde nun der Quetschhahn zwischen dem ersten Eudiometerrohr und dem einen Schenkel des Doppel ⊤ Rohres geschlossen, so konnte ohne weiteres das Gas aus Rohr ⊥ zur Analyse entnommen werden. Die Eudiometerröhren wurden durch einen Gummischlauch mit Niveaukugeln verbunden, so daß jedes Gasvolumen beim herrschenden Luftdruck abgelesen werden konnte.

## Ferricyankalium, Kalilauge und Ammoniak.

Bei diesem Versuch wurde der Lösung ausser Ammoniak auch ein Zusatz von Kalilauge gegeben; das Ammoniak diente als Reduktionsmittel, die Kalilauge war nötig, einmal die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen und dann den Übergang von Ferricyankalium in Ferrocyankalium zu ermöglichen. Über die zur vollständigen Reduktion des Ferricyankaliums erforderlichen Mengen an Ammoniak und Kalilauge ergibt sich folgendes: Die Reduktion des Ferricyankaliums bei Anwesenheit von Kalilauge erfolgt nach untenstehender Gleichung:

$$K_3 Fe Cy_6 + H + KOH = K_4 Fe Cy_6 + H_2O$$

Das Molekulargewicht des Ferricyankaliums beträgt 329; somit beanspruchen 329 g davon 1 g Wasserstoff bezw. $^{17}/_{3}$ g Ammoniak. Da 160 ccm einer 5%igen Lösung verwendet werden sollten, welche 8 gr Ferricyankalium entsprechen, so sind $^{17}/_{3} \cdot {}^{8}/_{329}$ = 0,138 g Ammoniak oder 1,85 ccm einer Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,968 nötig und $56 \cdot {}^{8}/_{329}$ = 1,36 g Kalilauge.

Um bei dem ersten Versuch sofort zu erfahren, welchen Einfluß ein bedeutender Überschuß an Ammoniak auf den elektrolytischen Vorgang ausübt, verwendete ich statt 1,85 ccm Ammoniaklösung 50 ccm derselben. Der Zusatz an Ätzkali wurde, um eine bessere Leitfähigkeit zu erzielen, auf 2,5 g erhöht. Bei einer Stromstärke von 3,8 Amp. betrug die Spannung anfangs 3,6 Volt, fiel aber wohl infolge geringer Temperaturerhöhung, auf 3,2 Volt. Der Gehalt der Lösung an Ferricyankalium entspricht pro 5 ccm Lösung 18,8 ccm $^{1}/_{20}$ n Natriumthiosulfat. Die Elektrolyse wurde zuerst 4 Stunden lang ohne Unterbrechung fortgesetzt, worauf durch eine zweite Titration der Gehalt an unverändertem Ferricyankalium bestimmt wurde. 5 ccm Elektro-

lyt verbrauchten jetzt 16,6 ccm $^1/_{20}$n Natriumthiosulfat. Es waren also bloß 12 % reduziert worden. Der Versuch wurde nun weitere zwei Stunden fortgesetzt, worauf ich wieder durch eine Titration den Gehalt an unverändertem Ferricyankalium feststellte. 5 ccm Lösung verbrauchten 6,0 ccm $^1/_{20}$n Natriumthiosulfat entsprechend einer Zersetzung von 68,1 %. Schließlich wurde noch 4 Stunden lang elektrolysiert und nach Stromunterbrechung durch eine dritte Titration die Menge des unangegriffenen Ferricyankaliums bestimmt. 5 ccm des Elektrolyten benötigten 4,65 ccm $^1/_{20}$n Natriumthiosulfats; folglich waren 75,3 % des vorhandenen Salzes durch den Strom reduziert worden.

Während der Dauer der Elektrolyse wurde eine Reihe von Gasanalysen ausgeführt, deren Resultate die folgende Tabelle enthält:

| Gesamtgas ccm | N elektr. entw. N ccm | H ccm | O ccm | Zeitintervall (Minuten) |
|---|---|---|---|---|
| 92,2 | 24,9 | 61,1 | 1,3 | 15 |
| 91,0 | 25,4 | 61,1 | 0,9 | 16 |
| 94,2 | 27,4 | 62,3 | 0,9 | 17 |
| 83,9 | 26,9 | 53,0 | 0,8 | 18 |
| 72,8 | 25,8 | 43,0 | 0,8 | 19 |
| 70,1 | 23,5 | 42,1 | 0,9 | 20 |
| 86,4 | 22,9 | 59,0 | 0,9 | „ |
| 100,0 | 24,9 | 71,1 | 0,8 | „ |
| 100,0 | 21,4 | 74,1 | 0,9 | „ |

Die Menge des durch Elektrolyse entwickelten Stickstoffs wurde auf folgende Weise berechnet. Von der Gesamtgasmenge sind das Volumen des Sauerstoffs und Wasserstoffs abgezogen worden. Macht man die Annahme, daß der bei der Analyse gefundene Sauerstoff aus der Luft stammt, so stellt der verbleibende Rest die Mengen des durch Elektrolyse entstandenen Stickstoffs und des Luftstickstoffs dar. Um den elektrolytisch entwickelten Stick-

stoff zu finden, muß man also die vierfache Menge des Sauerstoffvolumens in Abzug bringen. Wie aus den Verhältniszahlen zwischen elektrolytisch entwickeltem Stickstoff und Wasserstoff zu ersehen ist, werden zunächst nur $^2/_3$ des Wasserstoffs zu Reduktionszwecken verwendet, dann die Hälfte. Bei fortgesetzter Elektrolyse ändert sich das Verhältnis allmählich fast zu 3:1. Merkwürdigerweise ergab sich bei den letzten Gasanalysen sogar ein Verhältnis 3,5:1, wofür eine Erklärung erst bei späteren Versuchen gefunden wurde.

Wie die Gasanalysen zeigen, findet am Anfang des Versuches, wo die Konzentration des Ammoniaks sehr hoch ist, nur eine geringe Reduktionswirkung statt. Sie steigert sich mit der Abnahme der Ammoniakkonzentration bis zu einem gewißen Grad, um wieder allmählich abzunehmen und schließlich ganz aufzuhören.

Im Einklang mit den gasanalytischen Ergebnissen standen auch die durch Titration gefundenen Werte. Innerhalb der ersten 4 Stunden betrug die Abnahme des Titers der Lösung nur 2,2 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat, während in den weiteren 6 Stunden der Titer um 11,95 ccm fiel.

Dieser Versuch lehrte mich, daß ein bedeutender Überschuß an Ammoniak zwecklos ist, indem die Hauptarbeit des Stromes in der Elektrolyse von Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff verbraucht wird, so daß der Wasserstoff zum großen Teil nutzlos entweicht. Zugleich konnte ich ersehen, daß es wohl kaum möglich ist, Ferricyankaliumlösungen vollständig zu reduzieren.

Ein weiterer Versuch sollte den Einfluß eines geringen Überschußes an Ammoniak bezüglich der Reduktionsgeschwindigkeit zeigen, der Zusatz an Ammoniaklösung betrug nur 5 ccm, der der Kalilauge 2,5 g. Der Gehalt der Lösung an Ferricyankalium entspricht pro 5 ccm Lösung 18,0 ccm $^1/_{20}$ n

Natriumthiosulfat. Die Stromstärke war 3,5 Amp., die zugehörige Spannung 4,0 Volt. Nach 5stündiger Elektrolyse war die Reduktion beendigt. Während sich beim vorigen Versuch innerhalb 15 Min. 100 ccm Gas entwickelt hatten, entstanden diesmal bloß 18 ccm, worunter sich nur 0,2 ccm Wasserstoff fanden. Es war also fast der gesamte Wasserstoff zu Reduktionszwecken ausgenützt worden. Späterhin bildete der Wasserstoff wieder einen größeren Bestandteil des Gases. Als sich schließlich auch hier ein Verhältnis von 3,4:1 zwischen Wasserstoff und Stickstoff ergab, wurde der Strom unterbrochen. 5 ccm Elektrolyt entsprachen nach Beendigung der Elektrolyse 4,7 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat. Es waren also 72,2 % des Ferricyankaliums reduziert worden trotz der verkürzten Reduktionsdauer.

Die Gasanalysen der beiden vorausgehenden Versuche hatten ergeben, daß am Schluß der Reduktion sich zwischen Wasserstoff und Stickstoff ein Verhältnis 3,5:1 herausstellte. Die Theorie verlangt aber, daß Wasserstoff und Stickstoff höchstens im Verhältnis 3:1 im Gasgemenge auftreten können. Offenbar trat bei der Reduktion auch eine geringe Wasserzersetzung ein. War dies der Fall, so stammte natürlich der bei den Gasanalysen gefundene Sauerstoff nicht aus der Luft.

Infolgedessen ergeben auch die Verhältnisse zwischen Wasserstoff und Stickstoff ein ganz anderes Bild, wie folgendes bei der Analyse erhaltene Beispiel zeigt, bei dem in 100 ccm Gas 0,9 ccm Sauerstoff, 74,1 ccm Wasserstoff und 25,0 ccm Stickstoff gefunden wurden. Rührte der Sauerstoff aus der Luft her, so wären bloß $25 - 4 \cdot 0{,}9 = 21{,}4$ ccm Stickstoff elektrolytisch gebildet worden. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff gestaltet sich dabei wie 3,5:1. Verdankt der vorhandene Sauerstoff jedoch seine Entstehung der Elektrolyse von

Wasser, so ist das durch Abzug von Sauerstoff und Wasserstoff erhaltene Volumen unmittelbar die durch Elektrolyse gebildete Stickstoffmenge, also 25,0 ccm. Das dem Stickstoff + Sauerstoff äquivalente Wasserstoffvolumen beträgt in diesem Falle $3\,N + 2\,O = 3 \cdot 25 + 0{,}9 \cdot 2 = 76{,}8$ ccm. Da in Wirklichkeit nur 74,1 ccm Wasserstoff vorgefunden wurden, so waren sogar noch 2,7 ccm Wasserstoff verbraucht worden.

Bei Ausführung aller nun folgenden Versuche wurde die Anwesenheit der Luft vollständig ausgeschlossen, indem der Gascylinder ganz mit Lösung gefüllt wurde. Enthält nun das während jeder Teilelektrolyse entwickelte Gas tatsächlich Sauerstoff, so ist erwiesen, daß letzterer durch Elektrolyse entstanden ist.

Gleichzeitig damit entschloß ich mich, Potentialmessungen der Lösungen einzuführen; dieselben wurden in der bekannten Weise nach der Kompensationsmethode vorgenommen. Durch die Reduktion des Ferricyankaliums entsteht Ferrocyankalium; wir haben es also mit einem Oxydationsreduktionspotential zu tun, welches von dem Konzentrationsverhältnis der beiden Lösungen abhängt und sich mit fortschreitender Reduktion zu immer positiveren Werten ändert. Beim Aufhören des Reduktionsprozeßes muß das Potential konstant werden. Man ist daher im Stande, aus dem Gange des Potentials die Veränderung durch die Elektrolyse sehr genau zu verfolgen.

Um die einzelnen Messungen ausführen zu können, mußte der Strom unterbrochen werden, da sonst infolge der Wasserstoffentwicklung, die an beiden Elektroden in gleicher Weise auftritt, nur das Wasserstoffpotential gemessen werden würde. Als Bezugselektrode benützte ich eine Kalomelelektrode. Die Potentiale sind auf die n-Wasserstoffelektrode umgerechnet unter Zugrundelegung

des Wertes 0,277 Volt für das Potential der Kalomelelektrode.

Bei den folgenden Versuchen wurde der Zusatz von Kalilauge weggelassen. Da sich aber nun statt des Ferricyankaliums das Ferrocyanammonium bilden muß, so ist zur vollständigen Reduktion eine größere Ammoniakmenge erforderlich. Der Vorgang erfolgt nun nach folgender Gleichung:

$$4\,K_3\,Fe\,Cy_6 + 4\,H + 4\,NH_3 = 3\,Fe\,Cy_6\,K_4 + (NH_4)_4\,Fe\,Cy_6$$

Auf 1 Mol Kaliumferricyanid treffen also $\frac{NH_3}{3} + \frac{4NH_3}{4} = (\frac{17}{3} + 17)$ g Ammoniak. Der vollgefüllte Cylinder faßt genau 180 ccm Lösung, welche 9 g Ferricyankalium enthalten, so daß zur vollständigen Reduktion $\frac{68}{3} \cdot \frac{9}{329} = 0{,}61$ g Ammoniak oder 6 ccm Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,968 nötig sind.

## Ferricyankalium und geringer Ammoniaküberschuß.

Der Zusatz an Ammoniak betrug bei diesem Versuche 7 ccm, da durch die Gasentwicklung immer etwas Ammoniak fortgerissen wird. Bei einer Stromstärke von 3 Amp. ergab sich am Beginn der Elektrolyse eine Spannung von 6 Volt, die bis zum Schluß auf 5,2 Volt zurückging. Da die Leitfähigkeit der Lösung infolge der Abwesenheit von Kalilauge geringer war, so nahm auch die Spannung gegenüber den vorigen Versuchen einen höheren Wert an. Die Lösung wurde nur mehr am Anfang und Schluß jeder Elektrolyse titriert, weil die Potentialmessungen gewißermassen als Ersatz für die bisher ausgeführten Zwischentitrationen angesehen werden können. Die Zeitintervalle betrugen 30 Minuten, die vollständige Reduktionsdauer nahm 6 Stunden in Anspruch.

Die gewonnenen Resultate sind in folgender Tabelle vereinigt:

| Gesamtgas ccm | Unverbr. H ccm | O ccm | N ccm | H Ausnützg. | Potential |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Anfgpot.: | —0,59 |
| 18,1 | 2,8 | 6,8 | 8,5 | 93 % | —0,45 |
| 20,5 | 7,2 | 4,5 | 8,8 | 79,66 „ | —0,44 |
| 18,3 | 6,46 | 4,1 | 7,75 | 79,65 „ | — „ |
| 17,4 | 7,0 | 4,0 | 6,4 | 74,25 „ | —0,43 |
| 17,8 | 8,14 | 3,5 | 6,15 | 69,30 „ | —0,41 |
| 15,3 | 6,47 | 3,1 | 5,7 | 72,00 „ | —0,39 |
| 15,7 | 7,0 | „ | 5,6 | 70,0 „ | — „ |
| 16,45 | 8,4 | „ | 5,0 | 62,2 „ | —0,38 |
| 16,6 | 9,0 | 2,6 | 5,0 | 55,0 „ | — „ |
| 13,1 | 7,07 | 1,2 | 4,8 | 57,0 „ | — „ |
| 16,65 | 10,6 | „ | 4,85 | 33,3 „ | — „ |
| 18,3 | 12,8 | „ | 4,3 | 16,34 „ | — „ |

Die Elektroden waren nach der Elektrolyse innen mit einem braunen Niederschlag bedeckt, außerdem war die Lösung von suspendiertem Ferrihydroxyd braun gefärbt. Während zu Beginn der Elektrolyse 5 ccm Lösung 15,2 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat beanspruchten, waren zu Ende nur noch 3,0 ccm nötig, hiemit sind 81,3 % des Salzes reduziert worden. Bei den im Laufe der Elektrolyse ausgeführten Gasanalysen wurde, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, stets Sauerstoff im Gase gefunden, trotzdem der Luftinhalt des Apparats auf ein Minimum beschränkt worden war. (Der Quecksilberverschluß faßte im Höchstfalle 10 ccm Luft.) Es folgt daraus mit Sicherheit, daß der Sauerstoff durch Elektrolyse entstanden war. Aus der Tabelle läßt sich entnehmen, daß die Sauerstoffentwicklung im Laufe der Elektrolyse abnimmt, nahezu im umgekehrten Verhältnis wie die Wasserstoffentwicklung.

Die Ausnützung des Wasserstoffs war sehr beträchtlich und ging nur ganz allmählich zurück. Erst in den beiden letzten Intervallen entwich der

größte Teil des Wasserstoffs. Ein vollständiger Stillstand in der Reduktion trat nicht ein. Bei längerer Elektrolysendauer wäre das Salz wohl noch um einige Prozente mehr reduziert worden.

Was die Potentialwerte anbelangt, so ändern sich diese ganz regelmäßig mit der fortschreitenden Reduktion. Im Verlaufe der letzten vier Zeitintervalle trat jedoch keine Änderung des Potentials mehr ein. Es waren eben die Konzentrationsverschiebungen in der Lösung so unbedeutend geworden, daß der für die Messungen verwendete Apparat sich als zu wenig empfindlich erwies.

Ich möchte hier noch anfügen, daß die Stromstärke konstant um einen kleinen Betrag schwankte, was absolut nicht zu vermeiden war, da der Strom direkt von der Maschine abgenommen wurde.

Nach Beendigung jeden Versuches wurden die Platinbleche, die sich innen mit Platinmohr bedeckten, zunächst mit Lauge bezw. Säure gereinigt, ausgekocht und vor dem Gebläse ausgeglüht.

Ein weiterer Versuch unterscheidet sich vom vorausgehenden bloß darin, daß die Ammoniakmenge verdoppelt wurde und anstatt 7 ccm Ammoniaklösung 14 ccm zugegeben wurden.

Die dabei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

| Gesamtgas ccm | Unverbr. H ccm | N ccm | O ccm | H Ausnützg. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Anfgp. | — 0,60 |
| 26,1 | 8,0 | 10,2 | 7,9 | 83 | — 0,48 |
| 40,0 | 22,4 | 13,1 | 4,5 | 53,7 | — 0,46 |
| 39,7 | 23,0 | 12,7 | 4,0 | 50,0 | — 0,45 |
| 34,3 | 20,64 | 11,3 | 3,1 | „ | — 0,43 |
| 35,1 | 20,3 | 13,3 | 1,5 | 54,0 | — 0,41 |
| 27,9 | 18,1 | 8,8 | 1,0 | 30,3 | — 0,39 |
| 24,6 | 16,4 | 7,4 | 0,8 | 31,1 | — „ |
| 22,1 | 14,5 | 6,8 | 0,7 | 33,0 | — „ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 18,5 | 12,6 | 5,4 | 0,5 | 26,7 | — 0,38 |
| 17,8 | 11,6 | 5,9 | 0,3 | 31,0 | — „ |
| 15,7 | 10,0 | 5,3 | 0,4 | 40,0 | — 0,37 |
| 15,8 | 10,2 | „ | 0,4 | 37,0 | — „ |

Auch bei diesem Versuch hatten sich die Innenseiten der Elektroden mit Ferrihydroxyd bedeckt, ebenso enthielt die Lösung suspendiertes Eisenhydroxyd. 5 ccm Lösung verbrauchten anfangs 15,2 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat, am Ende des Versuches 2,8 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat; hiemit waren 81,9 % reduziert worden, 0,8 % mehr als bei 7 ccm Ammoniakzusatz. Die Dauer der Elektrolyse betrug 6 Stunden, wie beim vorigen Versuch.

Ein Vergleich der beiden letzten Tabellen zeigt, daß der doppelte Ammoniakzusatz lediglich eine bedeutendere Gasentwicklung im Gefolge hat. Die pro Zeitintervall von der Lösung absorbierte Wasserstoffmenge ist in beiden Fällen ungefähr dieselbe.

Sehr auffällig ist es, daß, während im ersten Zeitintervall 83 % des Wasserstoffs reduzierend wirkten, im 2. Intervall nur noch 53,7 % ausgenützt wurden. Wie schon öfters erwähnt, bildet sich auf den Innenseiten der Platinbleche schon bald nach Stromdurchgang eine braune Schicht von Ferrihydroxyd. Die letztere bedeckt die ganze Fläche der Elektroden und wirkt so wie ein Diaphragma, welches die Einwirkung des Wasserstoffs auf das Ferricyankalium beeinträchtigt, so daß die Ausnützung an Wasserstoff schon beim zweiten Intervall sehr bedeutend zurückgeht.

## Ferricyankalium, Ammoniak und Ammontartrat.

Ich suchte nun durch einen Zusatz von Ammoniumtartrat das Ferrihydroxyd in Lösung zu halten

und führte zwei Versuche aus, bei denen 2 bezw. 10 ccm 30%ige Ammoniumtartratlösung zugefügt wurden. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen zeigen folgende Tabellen.

| Gesamtgas ccm | Unverbr. H ccm | N ccm | O ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potent. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Anfgpot. | —0,60 |
| 22,4 | 6,0 | 10,8 | 5,6 | 86,2 | —0,51 |
| 20,9 | 9,5 | 9,73 | 1,7 | 70,9 | —0,45 |
| 24,2 | 10,1 | 12,9 | 1,2 | 73,0 | —0,44 |
| 23,3 | 12,0 | 10,5 | 0,8 | 64,0 | —0,41 |
| 21,6 | 11,0 | 10,0 | 0,6 | 64,6 | —0,40 |
| 26,4 | 16,7 | 8,8 | 0,9 | 41,0 | —0,38 |
| 23,0 | 15,7 | 7,0 | 0,4 | 26,0 | — „ |
| 23,0 | 16,2 | 6,4 | „ | 19,1 | — „ |
| 25,9 | 19,3 | 6,2 | „ | 0,0 | — „ |
| | | | | Anfpot. | —0,60 |
| 36,7 | 17,3 | 14,77 | 4,6 | 87,7 | —0,49 |
| 40,4 | 24,0 | 15,1 | 1,1 | 50,0 | —0,48 |
| 42,6 | 26,3 | 15,3 | 1,0 | 44,0 | —0,46 |
| 48,6 | 32,6 | „ | 0,7 | 31,0 | —0,45 |
| 53,3 | 35,7 | 17,15 | 0,5 | 20,0 | —0,43 |
| 49,6 | 35,0 | 14,2 | 0,4 | 10,0 | —0,41 |
| 49,4 | 36,0 | 13,0 | „ | 9,8 | —0,39 |
| 49,8 | 36,8 | 12,7 | „ | 5,0 | —0,38 |
| 48,1 | 36,0 | 11,7 | „ | „ | — „ |

Es war nun sehr merkwürdig, daß auf den Elektroden anstelle des Eisenhydroxydniederschlages ein schwarzer Niederschlag auftrat. Beim ersten Versuch färbten sich nur die Innenseiten mit Ausnahme der Ränder schwarz, beim zweiten Versuch zeigte auch der in der Mitte gelegene Teil der Außenseiten einen schwarzen Beschlag. Der Niederschlag löste sich weder in Laugen noch Säuren. Durch Glühen verschwand er augenblicklich. Er konnte daher wohl nichts anderes als Kohle sein, die aus dem Ammoniumtartrat sich gebildet

hatte. In der Lösung fand sich aber trotz des Zusatzes von Ammoniumtartrat Eisenhydroxyd suspendiert, so daß dasselbe die gewünschte lösende Wirkung nicht ausgeübt hatte.

Die Gehaltsbestimmung der Lösung vor und nach der Elektrolyse ergab pro 5 ccm 15,2 ccm bezw. 4,8 ccm Verbrauch an $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat. Es waren somit bloß 68 % des Ferricyankaliums reduziert worden. Wie die Tabelle zeigt, gelangt die Reduktion nach Verlauf von 4 Stunden vollständig zum Stillstand. Die Versuche unterscheiden sich bloß darin von einander, daß bei 10 ccm Ammoniumtartrat sich mehr Gas entwickelte und die Wasserstoffausnützung geringer war; die Geschwindigkeit der Reaktion war jedoch unverändert.

Aus der Ausnützung für Wasserstoff ist zu ersehen, daß die Reduktion des Ferricyankaliums noch nicht beendigt war, die Versuche also vor Schluß der Reduktion unterbrochen wurden.

## Elfstündige Elektrolyse von Ferricyankalium und Ammoniak.

Um nun zu erfahren, zu welchem Prozentsatz es überhaupt möglich ist, Ferricyankalium zu reduzieren, führte ich noch einen Versuch aus, bei dem zwar die entwickelten Gase nicht untersucht wurden, dafür aber sowohl die Lösung nach jedem Intervall titriert als auch die Potentiale gemessen wurden. Die Elektrolyse nahm ausnahmsweise lange Zeit in Anspruch, weil der Versuch fortgesetzt wurde, bis zwei aufeinanderfolgende Titrationen dieselben Werte ergaben.

In folgender Tabelle sind die erhaltenen Werte vereinigt:

| Zeitintervall in Minuten | Potential | ccm $^1/_{20}$ n $Na_2S_2O_3$ für 5 ccm Lösg. | Zeitintervall | Potential | ccm $^1/_{20}$ n $Na_2S_2O_3$ für 5 ccm Lösg. |
|---|---|---|---|---|---|
| Anfgsp. | —0,61 | 15,2 | | | |
| 20 | —0,47 | | 60 | —0,37 | |
| 30 | —0,45 | | „ | — „ | 1,9 |
| 60 | —0,43 | 7,2 | „ | — „ | „ |
| 60 | —0,39 | 4,55 | „ | — „ | 1,75 |
| 105 | —0,37 | 3,05 | „ | —0,35 | 1,75 |
| 70 | — „ | 2,7 | „ | | |

Auch hier waren nach 6 Stunden 81 % Ferricyankalium reduziert worden. Während der nun folgenden 5 Stunden verlief die Reduktion äußerst langsam. Aus den zu Anfang und Ende des Versuches erhaltenen Titrationswerten berechnet sich die Menge des reduzierten Ferricyankaliums zu 89 %.

Die Tatsache, daß es unmöglich ist, das Ferricyankalium weiter als bis zu 89 % zu reduzieren ließ es voraussehen, daß umgekehrt Ferrocyankalium unter den gleichen Bedingungen etwa zu 11 % durch Wechselstrom oxydiert werden muß.

## Oxydation von Ferrocyankalium.

Ich führte deshalb noch einen Versuch aus, bei welchem eine der 5 %igen Ferricyankaliumlösung äquivalentprozentige Ferrocyankaliumlösung, welche demnach 6,41 % Ferrocyankalium enthält, unter Anwendung von 3 Amp. Stromstärke elektrolysiert wurde.

Um das Verhalten des Ferrocyankaliums bei der Elektrolyse studieren zu können, wurde nebenbei auch ein Versuch ausgeführt, bei dem der Zusatz des Ammoniaks weggelaßen wurde.

Da sich diese beiden Versuche nur darin unterschieden, daß bei Zusatz von Ammoniak sich kon-

stant Gas entwickelt, solange Strom durch die Lösung geht, indem nach Beendigung der Oxydation des Ferrocyankaliums immer noch Ammoniak in seine Komponenten gespalten wird, während ohne Zusatz von Ammoniak die Gasentwicklung aufhört, sobald kein Wasserstoff mehr frei wird, bezw. die entsprechende Menge an Ferricyankalium entstanden ist, so wird im folgenden nur der letztere Versuch näher beschrieben.

Schon nach 5 Minuten färbte sich der Elektrolyt intensiv gelb. Innerhalb 30 Minuten entwickelten sich 39,7 ccm Gas. Dasselbe enthielt 25,3 ccm Wasserstoff, 2,9 ccm Sauerstoff und 11,5 ccm Stickstoff. Die Volumina von Stickstoff und Sauerstoff verhalten sich wie 4:1. Die beiden Gase rühren offenbar aus dem Apparat her, da der entwickelte Wasserstoff infolge seines geringeren spez. Gewichtes die Luft aus dem Quecksilberverschluß verdrängt hatte. In den folgenden 2 Stunden entstanden nur noch 5 ccm Gas, so daß im Ganzen 39,7 + 5 = 44,7 ccm Wasserstoff erhalten wurden. Das Potential betrug anfangs —0,29 Volt und stellte sich schließlich auf —0,36 Volt ein. Für 5 ccm Lösung waren 1,85 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat erforderlich, was einem Gehalt von 12 % an Ferricyankalium entspricht.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser beiden Versuche und des diesen vorausgehenden, so ersieht man, daß sich in beiden Fällen zwischen Ferricyankalium und Ferrocyankalium die gleichen Konzentrationsverhältnisse ergaben. Im ersteren Falle, wobei eine 5%ige Ferricyankaliumlösung reduziert worden war, waren etwa 12 % unverändert geblieben, im letzteren Falle, bei dem eine die gleiche Menge Fe $Cy_6$ Reste enthaltende Ferrocyankaliumlösung oxydiert worden war, hatten sich 12 % Ferricyankalium gebildet.

Die Potentiale zwischen Platin und Lösun nahmen in beiden Fällen denselben Wert an, nämlich —0,35 Volt.

Es ist somit erwiesen, daß es unmöglich ist, Ferricyankaliumlösungen vollständig zu reduzieren. Sobald 88—89 % des Salzes reduziert sind, tritt ein Stillstand in der Reaktion ein, indem sich zwischen der Oxydation des Ferrocyankaliums und der Reduktion des Ferricyankaliums ein Gleichgewicht herstellt.

Bei den bisherigen Versuchen, wobei immer 5 %ige Ferricyankaliumlösungen elektrolysiert wurden, hatten verschieden große Mengen an Ammoniak weder in dem Grade der Reduzierbarkeit des Ferricyankaliums noch in der Reduktionsdauer Unterschiede gezeigt.

## Aenderung in der Konzentration des Ferricyankaliums.

Bei dem folgenden Versuch wurde die Konzentration der Lösung geändert, um zu ersehen, ob auch bei einer höher prozentigen Lösung die Reduktion so weit fortschreitet, wie bei einer 5 %-igen Lösung.

Statt einer 5 %igen kam eine 10 %ige Ferricyankaliumlösung zur Verwendung, welche einmal 12 ccm, das andere Mal 24 ccm Ammoniak enthält. Die Stromstärke betrug 3 Amp. Die Spannung schwankte in beiden Fällen zwischen 3,9 und 4,0 Volt.

Die beiden Tabellen geben Aufschluß über die erlangten Resultate:

Zusatz: 12 ccm Ammoniak.

| Zeitintervall in Minuten | Gasmenge ccm | N ccm | H ccm | O ccm | Potential |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 26,3 | 6,3 | 1,6 | 18,4 | —0,66 |
| 30 | 14,1 | 2,0 | 1,2 | 10,9 | —0,53 |
| 60 | 7,9 | 1,5 | 0,2 | 6,2 | —0,51 |

Zusatz: 24 ccm Ammoniak

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 19,4 | 5,2 | 1,0 | 13,2 | —0,66 |
| 30 | 14,3 | 1,4 | 0,6 | 12,3 | —0,53 |
| 60 | 7,9 | 1,5 | 0,1 | 5,4 | —0,51 |

Die Gasentwicklung war anfangs ziemlich lebhaft, ging jedoch bald zurück. In der zweiten Stunde entstanden nur mehr 7,0 bezw. 7,9 ccm Gas; späterhin hörte jegliche Gasbildung auf. Während sich bei den 5 %igen Ferricyankaliumlösungen verhältnismäßig wenig Sauerstoff entwickelt hatte, bestand das Gas jetzt zum großen Teil aus letzterem, während Wasserstoff nur in ganz minimalen Mengen freigegeben wurde. Auch die Stickstoffausbeute war verschwindend klein, da doch angenommen werden muß, daß ein Teil derselben auch noch der im Quecksilberverschluß enthaltenen Luft entstamme.

Nach der Zusammensetzung der Gasmengen zu urteilen, muß angenommen werden, daß sich die Reaktion im Elektrolyten geändert hat. Während vorher Ammoniak oxydiert worden war und der freigewordene Wasserstoff die Reduktion des Ferricyankaliums bewirkt hatte, trat hier infolge der höheren Konzentration und der damit vergrößerten Reaktionsgeschwindigkeit direkt die Reduktion des Ferricyankaliums ein, wobei natürlich Sauerstoff frei werden muß. Mit der Versuchsdauer tritt eine rasche Abnahme der Sauerstoffausbeute, aber auch der Gasmenge überhaupt ein. Hat sich dann ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem gebildeten Ferrocyankalium und dem vorhandenen Ferricyankalium hergestellt, so hört die Bildung elektrolytischer Produkte vollständig auf, da beide Körper dann in gleichen Mengen durch den Strom reduziert bezw. oxydiert werden, wobei eine Änderung der Zusammensetzung nicht mehr erfolgen kann. Bei beiden Versuchen wurden übereinstimmende Resultate erhalten. Eine Gehaltsbestimmung der

Lösung ergab für 5 ccm Elektrolyt einen Verbrauch von 30,4 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat zu Anfang bei beiden Versuchen, am Ende 24,8 ccm, womit bloß 18,3 % Ferricyankalium reduziert worden waren.

Vergleicht man diese Versuchsergebnisse mit den früher erhaltenen, so ersieht man auffallende Unterschiede. Einmal hat sich die Zusammensetzung der entwickelten Gase ganz beträchtlich geändert, dann hört nach Verlauf einiger Zeit jegliche Gasbildung vollständig auf. Daraus folgt natürlich unmittelbar, daß die Reduktion des Ferricyankaliums sehr erheblich abgenommen hat. Auch die Konzentrationserhöhung des Ammoniaks rief in keiner Weise nennenswerte Änderungen hervor. Wurde der Ammoniakgehalt der Lösung verstärkt, so war sogar ein Rückgang in der Gasausbeute zu konstatieren, während bei den 5 %igen Ferricyankaliumlösungen eine Erhöhung des Ammoniakgehaltes die natürliche Folge hatte, daß die Gasentwicklung wesentlich verstärkt wurde.

Es ergibt sich also, daß nicht der mehr oder minder große Ammoniaküberschuß von maßgebendem Einfluß ist auf die Reduktion des Ferricyankaliums, sondern einzig und allein die Konzentration an Ferricyankalium.

## Ferricyankalium und Oxalsäure bezw. Ammoniumoxalat.

### a) Ferricyankalium und Oxalsäure.

Wie das Ammoniak, so wird auch die Oxalsäure durch Wechselstrom elektrolytisch nur oxydiert, dagegen nicht reduziert, denn durch elektrolytische Oxydation werden an der jeweiligen Anode Kohlensäure und Wasserstoff gebildet; da aber eine Reduktion der Oxalsäure bei so niederen Spannungen, wie sie zur Verwendung kamen, nicht ein

treten kann, so muß der im gleichen Augenblick an der Kathode auftretende Wasserstoff entweichen.

## Elektrolyse von Oxalsäure.

Da keine Angaben über das Verhalten von Oxalsäure bei der Wechselstromelektrolyse vorlagen, so mußte zunächst die Säure für sich untersucht werden. Zu diesem Zwecke bereitete ich mir eine 1%ige Oxalsäurelösung, die ich vorerst unter Anwendung einer Stromstärke von 1,5 Amp. elektrolysierte. Die Spannung betrug zu Anfang 6,6 Volt, stieg aber konstant bis 9,8 Volt an. Die Stromstärke belief sich in den letzten drei Zeitintervallen nur mehr auf 1,3 Amp., weshalb auch die Ausbeute an Wasserstoff zurückging. Die einzelnen Zeitintervalle betrugen 20 Minuten.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle vereinigt.

| Spannung Volt | Gesamtg. ccm | $CO_2$ ccm | H ccm | O ccm | N ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,6 | 22,9 | 2,9 | 13,0 | 0,5 | 6,5 |
| 6,8 | 44,8 | 16,4 | 29,2 | 0,3 | 2,9 |
| 7,2 | 66,2 | 33,9 | 29,35 | „ | 2,6 |
| 8,0 | 66,3 | 37,0 | 27,0 | „ | 2,0 |
| 8,4 | 64,3 | 38,9 | 23,2 | 0,2 | „ |
| 9,0 | 51,6 | 31,4 | 18,2 | „ | 1,8 |
| 9,8 | 64,1 | 41,2 | 21,27 | „ | 1,5 |
| „ | 53,0 | 34,2 | 16,6 | 0,1 | 2,3 |
| „ | 54,8 | 35,9 | 17,73 | „ | 0,9 |
| „ | 44,7 | 28,8 | 14,4 | „ | 1,4 |

Der Lösung wurde nochmals 1% Oxalsäure zugegeben:

| Volt | ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| 7,2 | 63,3 | 32,7 | 27,6 | 0,4 | 2,6 |
| 8,0 | 65,1 | 39,6 | 24,4 | 0,2 | 0,9 |
| 8,7 | 68,45 | 43,8 | 23,75 | 0,1 | 0,8 |
| 9,6 | 65,5 | 42,3 | 22,3 | „ | „ |

Die ersten Gasmengen enthalten verhältnismäßig wenig Kohlensäure, was seinen Grund allein darin hat, daß dieses Gas von Wasser sehr stark absorbiert wird. Ein Volumen Wasser löst bei 15° fast ein Volumen Kohlensäure. 180 ccm Lösung wären also im Stande, 180 ccm Gas festzuhalten; doch tritt die Lösung der entstandenen Kohlensäure nicht gleichzeitig mit dem Auftreten ein, sondern ein Teil derselben wird, trotzdem die Lösuug nicht gesättigt ist, unabsorbiert entweichen. Nach Verlauf von 2 Stunden hatte sich der Elektrolyt vollständig mit Kohlensäure gesättigt, denn es stellte sich zwischen Kohlensäure und Wasserstoff das Verhältnis 2:1 ein. Die Spannung schnellt infolge des Oxalsäureverbrauches und der damit verminderten Leitfähigkeit des Elektrolyten rapid in die Höhe, so daß nach dem 7. Intervall nur noch eine Stromstärke von 1,3 Amp. eingeschaltet werden konnte, um nicht das Voltmeter zu überanstrengen, welches nur auf 10 Volt geeicht war. Nach Stromunterbrechung wurde der Lösung nochmals 1% Oxalsäure zugefügt, und der Elektrolyt mit 1½ Amp. weiter elektrolysiert. Nach einigen Intervallen stellte sich zwischen Kohlensäure und Wasserstoff wiederum das Verhältnis 2:1 her.

Der elektrolytische Effekt, d. h. das Verhältnis der durch Wechselstrom gebildeten Wasserstoffmenge zu der durch Gleichstrom entwickelten ist sehr gering und beträgt nur 10%, wenn angenommen wird, daß sich pro Zeitintervall im Mittel 22 ccm Wasserstoff entwickelten.

## Elektrolysen von Ferricyankaliumlösungen bei Anwesenheit von Oxalsäure.

Nach diesen Vorversuchen wurde eine 5%ige Ferricyankaliumlösung, der 1% Oxalsäure zuge-

fügt war, unter Anwendung einer Stromstärke von 3 Amp. elektrolysiert. Die Spannung betrug anfangs 5,2 Volt und erhöhte sich bis zum Schluß auf 6 Volt. Die Dauer des Stromdurchganges belief sich auf $3^1/_2$ Stunden. Das erste Zeitintervall beträgt 35 Minuten, die anderen 20 Minuten.

| Gasmenge pro I. | $CO_2$ | H | O | N |
|---|---|---|---|---|
| ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
| 20,2 | 9,8 | 4,8 | 1,1 | 4,7 |
| 43,5 | 31,4 | 9,7 | 0,9 | 1,5 |
| 61,5 | 45,2 | 13,9 | 0,8 | 1,6 |
| 41,7 | 29,2 | 10,6 | 0,6 | 1,3 |
| 43,5 | 28,1 | 12,6 | 0,5 | 2,3 |
| 63,3 | 41,1 | 20,03 | 0,6 | 1,3 |
| 62,7 | 38,4 | 22,0 | 0,6 | 1,7 |
| 60,8 | 36,3 | 22,5 | „ | 1,4 |
| 55,4 | 32,7 | 20,2 | 0,8 | 1,7 |

Außer Kohlensäure und Wasserstoff fanden sich im Gasgemenge Stickstoff und Sauerstoff vor, jedoch in so geringer Menge, daß angenommen wurde, sie entstammten der im Quecksilberverschluß befindlichen Luft, die durch den spezifisch leichteren Wasserstoff verdrängt wurde. Die pro Zeitintervall entwickelte Wasserstoffmenge vermehrte sich langsam, bis sie schließlich gleichblieb. Bei der 6. Gasanalyse stellte sich zwischen Kohlensäure und Wasserstoff das Verhältnis 2:1 heraus, so daß hier die Reduktion als beendigt betrachtet werden konnte. Die Kohlensäuremenge war anfangs sehr gering, weil die Lösung sich zunächst mit Kohlensäure sättigte. Seltsamerweise wurde, nachdem sich zwischen Kohlensäure und Wasserstoff ein Verhältnis 2:1 ergeben hatte, bei den folgenden Gasanalysen mehr Wasserstoff entwickelt, als dem Verhältnis 1:2 bei der Oxydation der Oxalsäure gleichkommt. Die 7. Gasanalyse lieferte 22 ccm Wasserstoffgas, während 38,4 ccm Kohlensäure nur 19,2 ccm Wasserstoff entsprechen. Auch die weiterhin entwickel-

ten Gasmengen wiesen ein Plus an Wasserstoff gegenüber der Kohlensäure auf.

Bei diesem Versuch beobachtete man das Auftreten von Berlinerblau, indem sich die Lösung im Laufe des Versuches grün färbte.

Die Titration der fertig elektrolysierten Lösung ergab pro 5 ccm einen Verbrauch von 11,65 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat, während anfangs 15,65 ccm nötig waren; somit waren 74 $^1/_2$ % des Ferricyankaliums unverändert geblieben bezw. 25 $^1/_2$ % davon reduziert worden.

Um die merkwürdige Tatsache, daß nach Eintritt des Verhältnisses 2:1 zwischen Kohlensäure und Wasserstoff, wie es der alleinigen Oxydation von Oxalsäure zukommt, sich eine Zunahme an Wasserstoff ergiebt, zu erforschen, wurden bei einem zweiten Versuch Potentialmessungen ausgeführt. Dadurch sollte festgestellt werden, ob von dem Zeitpunkt an, wo der gesamte Wasserstoff unverbraucht entweicht, wiederum eine Oxydation von Ferro- zu Ferricyankalium stattfindet, durch welchen Vorgang in der Tat sich überschüssiger Wasserstoff bilden müßte. Trat wirklich eine Wiederoxydation des Ferrocyankaliums ein, vielleicht infolge des allmählichen Verschwindens der Oxalsäure aus der Lösung, so müßte sich sofort diese Umkehr in der Reaktion am Potential bemerkbar machen.

Die verwendete Lösung wurde zuerst mit Kohlensäure gesättigt, damit die bei der Elektrolyse entstehende Kohlensäure sofort, ohne absorbiert zu werden, entweichen konnte. Die Stromstärke betrug wieder 3 Amp., die Spannung stieg von 5,6 Volt auf 6,0 Volt an.

Die Resultate dieses Versuches sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

| Potential | Gesamtgas | $CO_2$ | H | O | N |
|---|---|---|---|---|---|
| — 0,72 | in ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
| — 0,62 | 45,9 | 27,1 | 8,0 | 2,1 | 8,7 |
| — 0,61 | 68,2 | 52,1 | 11,6 | 2,0 | 2,5 |
| — 0,58 | 73,5 | 57,7 | 12,5 | 1,4 | 2,9 |
| — „ | 72,7 | 52,3 | 17,55 | 0,8 | 2,0 |
| — 0,56 | 68,9 | 45,8 | 21,1 | 0,7 | 1,2 |
| — 0,55 | 61,9 | 37,5 | 22,4 | 1,0 | 1,0 |
| — „ | 59,9 | 35,9 | „ | 0,6 | „ |
| — „ | 54,3 | 30,5 | „ | 0,4 | „ |
| — „ | 52,5 | 29,5 | 21,4 | „ | „ |

In diesem Falle entwickelten sich in den ersten Zeitintervallen mehr Gase, als beim vorigen Versuch, entsprechend der fast vollständigen Sättigung des Elektrolyten mit Kohlensäure. Die Reduktion nahm nicht ganz 2 Stunden in Anspruch. Das Potential der Lösung sank langsam in Uebereinstimmung mit der Veränderung des Konzentrationsverhältnisses zwischen Ferri- und Ferrocyankalium. Nach Schluß der Reduktion belief sich das Potential auf — 0,54 Volt, welcher Wert tiefer liegt, als bei dem Versuche mit Ammoniak. Die schließlich eintretende Konstanz des Potentials beweist, daß eine Wiederoxydation des Ferrocyankaliums zu Ferricyankalium infolge der Abnahme der Oxalsäuremenge nicht stattgefunden hatte. Es ergab sich vielmehr auch hier, wie beim vorigen Versuch, daß 74½ % des vorhandenen Ferricyankaliums unangegriffen blieben bezw. 24½ % davon reduziert worden waren.

Bei einem 3. Versuche wurde die Lösung absichtlich 7 Stunden lang mit 3 Amp. Stromstärke elektrolysiert, um zu sehen, ob die Ferricyankaliummenge konstant bleibt. Das war in der Tat der Fall, es waren wiederum 74½ % vom ursprünglichen Ferricyankalium unverändert geblieben.

Trotzdem sich auch hier nach Beendigung der Reduktion allmählich ein Überschuß an Wasser-

stoff ergab, so beobachtete man bei der Titration, daß dieselben Werte erhalten wurden, d. h. eine Wiederoxydation des Ferrocyankaliums, die eigentlich zur Erklärung der steigenden Wasserstoffausbeute angenommen werden müßte, nicht stattfand. Besonders bei dieser Elektrolyse beobachtete man die Bildung größerer Mengen von Berlinerblau. Die Titrationen zeigten jedoch, daß die Konzentration an Ferricyankalium dieselbe blieb. Es mußte also das mit fortschreitender Elektrolyse gebildete Ferrocyankalium in Berlinerblau umgewandelt werden, bei welchem Vorgang Sauerstoff verbraucht wurde, also Wasserstoff im Überschuß entwickelt wurde. Je länger elektrolysiert wurde, desto bedeutender war auch die Berlinerblaumenge, die sich in der Lösung und auf den Elektroden vorfand.

Im Vergleich zum Ammoniak, von dem schon ein geringer Überschuß im Stande war, 88 % Ferricyankalium zu reduzieren, erwies sich eine 1 %ige Oxalsäurelösung, welche ebenfalls mehr als genügend Wasserstoff liefern könnte, um eine 5 %ige Ferricyankaliumlösung vollständig zu reduzieren, als schlechter Depolarisator, indem kaum $^1/_3$ der mittels Ammoniak reduzierten Menge in Ferrocyankalium verwandelt worden war.

## Erhöhung der Konzentration an Oxalsäure.

Es frug sich nun, ob es vielleicht möglich wäre, durch Zufügung größerer Oxalsäuremengen die Reduktion des Ferricyankaliums weiter zu treiben. Zu diesem Behufe wurden bei gleichbleibender Konzentration an Ferricyankalium 2 % Oxalsäure zugefügt. Die Spannung, die bei einer Stromstärke von 3 Amp. zuerst 5,6 Volt betrug, stieg zum Schluß auf 6,0 Volt an. Der Elektrolyt wurde mit Kohlensäure gesättigt.

Folgende Tabelle gibt über die erhaltenen Resultate Aufschluß:

| Potential | Gesamtg. | $CO_2$ | H | O | N |
|---|---|---|---|---|---|
| —0,75 | ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
| —0,67 | 28,4 | 20,9 | 3,43 | 0,8 | 3,3 |
| —0,63 | 62,0 | 49,8 | 8,25 | 1,1 | 2,9 |
| —0,57 | 60,2 | 48,7 | 9,33 | 0,6 | 1,6 |
| —0,56 | 69,0 | 53,4 | 13,4 | „ | „ |
| —0,55 | 66,3 | 48,9 | 15,5 | „ | 1,3 |
| —0,53 | 69,1 | 48,5 | 19,8 | 0,4 | 1,4 |
| „ | 68,5 | 46,6 | 20,5 | 0,5 | 1,0 |
| „ | 69,8 | 45,5 | 21,73 | „ | 2,1 |
| „ | 75,8 | 48,7 | 25,6 | 0,4 | 1,1 |
| „ | 81,1 | 50,7 | 28,1 | 0,5 | 1,8 |
| „ | 77,5 | 48,7 | 26,9 | „ | 1,4 |
| „ | 74,6 | 46,8 | 26,5 | 0,4 | 0,9 |

Nach dem 8. Zeitintervall darf die Reduktion als beendigt betrachtet werden, weil die Volumina zwischen Kohlensäure und Wasserstoff sich wie 2:1 verhalten.

Eine Aufgangstitration ergab pro 5 ccm Lösung 14.65 ccm $^1/_{20}$ Verbrauch an $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat, eine Schlußtitration 9,65 ccm, was einer Reduktion von 34 % Ferricyankalium entspricht; hiemit waren 66 % vom ursprünglich vorhandenen Salz unverändert geblieben.

Während bei Zusatz von 1 % Oxalsäure sich die Reduktionsdauer auf 2 Stunden belief, betrug sie diesmal $2^1/_2$ Stunden, ein Beweis, daß ein größerer Prozentsatz des Salzes reduziert worden war. Auch der Endwert des Potentials war etwas niedriger. Im vorigen Versuch betrug das Potential -0,55 Volt, hier -0,53 Volt. Auf den Elektroden hatte sich ein Überzug von Berlinerblau gebildet. Die Lösung färbte sich im Laufe des Versuches allmählich grün.

Als die Oxalsäurelösung der Ferricyankaliumlösung zugefügt wurde, entstand ein weißer Niederschlag, welcher wohl ein schwer lösliches, saures Kaliumoxalat vorstellte. Der Niederschlag wurde nicht entfernt, da er mit dem Fortgang der Elektrolyse wieder verschwand.

Als ich versuchte, bei niederen Stromdichten zu arbeiten, stellte sich heraus, daß Oxalsäure bei Gegenwart von Ferricyankalium sich erst bei 2,7—2,8 Amp. zu zersetzen beginnt. Unterhalb dieser Grenze konnte ich keine Spur einer Gasentwicklung beobachten.

Bei den Versuchen mit Oxalsäure war der Elektrolyt natürlich sauer, woraus sich die geringen Reduktionswirkungen der Oxalsäure erklären lassen könnten. Es wurden daher noch weitere Versuche angestellt, um das Verhalten des Ferricyankaliums bei Gegenwart der Oxalationen nun auch in neutralen bezw. alkalischen Lösungen studieren zu können, und zu diesem Zwecke Ammoniumoxalat benutzt.

## Elektrolyse von Ammonoxalat.

Zunächst war es wieder nötig, das Ammoniumoxalat für sich der Elektrolyse zu unterwerfen.

Der Elektrolyt bestand aus einer 1%igen Ammoniumoxalatlösung, welche im Voraus mit Kohlensäure gesättigt wurde. Die Lösung wurde mit einer Stromstärke von 1 Amp. elektrolysiert, wobei sich eine Spannung von 7 Volt ergab. Nach 55 Minuten erhöhte ich die Stromstärke auf 1 ½ Amp. Die auftretende Spannung betrug 9,1 Volt. Die Ergebnisse der Gasanalysen zeigt folgende Tabelle:

| Zeitintervall | Gesamtgas ccm | $CO_2$ ccm | H ccm | O. ccm | N ccm | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 36,1 | 23,2 | 9,9 | 0,5 | 2,5 | 1 Amp. |
| 20 | 33,2 | 16,8 | 13,6 | „ | 2,3 | |
| 20 | 25,3 | 11,2 | 12,2 | „ | 1,4 | |
| 20 | 39,2 | 14,1 | 22,7 | „ | 1,9 | 1 1/2 Amp. |
| „ | 32,9 | 10,6 | 21,0 | 0,1 | 1,2 | |
| „ | 28,8 | 7,8 | 20,4 | 0,2 | 1,4 | |
| „ | 27,5 | 6,5 | 19,2 | „ | 1,6 | |

Man sieht, daß die Wasserstoffentwicklung konstant bleibt. 1 Amp. liefert 13,5 ccm H im Mittel, 1 1/2 Amp. lassen 20,2 ccm H entstehen, etwas weniger als bei Oxalsäure.

Auffallenderweise geht die Kohlensäureausbeute immer mehr und mehr zurück. Der konstante Rückgang in der Kohlensäuremenge ist offenbar dahin zu erklären, daß das bei der Elektrolyse des Ammoniumoxalates kathodisch entstehende Ammoniak sich mit einem Teil der Kohlensäure zu Ammoniumkarbonat bezw. Ammoniumbikarbonat verbindet. Der Elektrolyt reagierte auch nach Stromunterbrechung alkalisch und entwickelte auf Zusatz von Salzsäure viel Kohlensäuregas.

Bei den Gasanalysen wurde auch Stickstoff gefunden. Zu Beginn wird derselbe wohl aus der Luft herrühren, später aber muß man annehmen, daß etwas Stickstoff durch Oxydation des Ammoniumrestes sich gebildet hat.

Außer der erwähnten Lösung wurden auch noch 2 %ige und 5 %ige Lösungen elektrolysiert mit 1 1/2 Amp. und 3 Amp. Stromstärke, welche die folgenden Gasanalysen lieferten:

2 % Ammoniumoxalat 1 1/2 Amp.

| Gesamtg. ccm | $CO_2$ ccm | H ccm | O ccm | N ccm |
|---|---|---|---|---|
| 45,5 | 26,1 | 16,0 | 0,6 | 2,8 |
| 38,8 | 18,5 | 19,0 | „ | 0,9 |
| 37,4 | 15,0 | 21,0 | „ | 1,0 |

| ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
|---|---|---|---|---|
| 32,9 | 10,5 | 21,8 | 0,1 | 0,5 |
| 31,0 | 8,4 | 20,25 | 0,2 | 2,2 |
| 29,0 | 6,6 | 21,0 | 0,2 | 1,8 |
| 24,4 | 5,0 | 18,2 | 0,1 | 1,0 |
| 26,0 | 4,8 | 20,4 | — | 0,7 |
| 26,0 | „ | „ | — | 0,8 |
| 25,2 | „ | 20,2 | — | 1,1 |
| 24,0 | 3,9 | 19,6 | — | 0,5 |
| 23,0 | 2,6 | „ | — | 0,8 |
| 21,3 | 2,5 | 18,8 | — | — |
| 21,2 | 1,6 | 18,9 | — | 0,7 |
| 22,5 | 1,5 | 20,8 | — | 0,2 |

2 % Ammoniumoxalat 3 Amp., 9,2 Volt.

| ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
|---|---|---|---|---|
| 14,8 | 92,0 | 52,0 | 0,5 | 3,5 |
| 86,3 | 25,7 | 57,0 | „ | 3,2 |
| 67,6 | 15,0 | 51,0 | „ | 2,2 |
| 64,9 | 11,5 | 50,7 | 0,3 | 2,4 |

5 % Ammoniumoxalat 3 Amp. 6,6 Volt.

| ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
|---|---|---|---|---|
| 142,8 | 76,6 | 60,0 | 0,8 | 5,4 |
| 89,8 | 30,0 | 58,5 | 0,4 | 0,9 |
| 77,6 | 19,5 | 57,0 | 0,3 | 0,8 |
| 73,3 | 12,0 | 60,2 | „ | „ |
| 71,2 | 11,3 | 59,0 | 0,2 | 0,7 |
| 70,0 | 10,0 | 59,2 | 0,1 | „ |

5 % Ammoniumoxalat 1 1/2 Amp. 4,2 Volt

| ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
|---|---|---|---|---|
| 39,4 | 20,6 | 13,2 | 1,4 | 5,2 |
| 26,9 | 11,6 | „ | 0,3 | 1,8 |
| 24,5 | 9,2 | „ | „ | „ |
| 21,8 | 7,2 | 12,3 | 0,5 | „ |
| 20,1 | 5,3 | „ | „ | 2,0 |
| 15,4 | 4,2 | 10,0 | 0,3 | 0,9 |

Bei der mit 1 1/2 Amp. Stromstärke anhaltend elektrolysierten 2 prozentigen Lösung hielt sich die pro Zeitintervall entwickelte Wasserstoffmenge

auf gleicher Höhe, während die Kohlensäureausbeute fast auf Null zurückging.

Betreffs der 5 prozentigen Ammoniumoxalatlösung ist zu erwähnen, daß, da sich Ammoniumoxalat in Wasser von 15° löst wie 1:23,69, entsprechend diesen Löslichkeitsverhältnissen ein kleiner Teil ungelöst blieb. Als nach einiger Zeit der nicht gelöste Anteil verschwunden war, sank auch die bisher stets gleichgebliebene Wasserstoffausbeute um einen kleinen Betrag. Besonders auffallend ist die rasche Kohlensäureabnahme bei der mit 3 Amp. elektrolysierten 2 prozentigen Lösung. Innerhalb einer Stunde fiel die pro Zeitintervall entwickelte Kohlensäuremenge von 92,0 auf 11,5 ccm, während die Wasserstoffausbeute stets dieselbe blieb. Entsprechend der entwickelten Gasmenge ist die Zersetzung des Ammoniumoxalates und damit das gebildete Ammoniak bei diesem Versuch sehr groß, so daß die Kohlensäure sehr weitgehend davon absorbiert wird.

Faßt man die sämtlichen Resultate zusammen, so ersieht man, daß die 1- und 2%igen Ammoniumoxalatlösungen pro Zeitintervall im Mittel 20 ccm Wasserstoff lieferten; der elektrolytische Effekt berechnet sich zu 9%. Wurde jedoch die Stromstärke auf 3 Amp. erhöht, so entwickelten sich statt 40 ccm 51 ccm Wasserstoff, was einem elektrolytischen Effekt von 11,14% entspricht. Als eine noch konzentriertere Lösung, eine 5%ige Ammoniumoxalatlösung mit 3 Amp. elektrolysiert wurde, steigerte sich auch der elektrolytische Effekt abermals, indem statt 40 60 ccm Wasserstoff entstanden; das bedeutet einen Effekt von 13%. Merkwürdigerweise entwickelten 1½ Amp. aus derselben Lösung bloß 13,2 ccm Wasserstoff, so daß in diesem Fall nur ein Effekt von 5,6% erzielt wurde.

Ganz auffällig ist bei diesen Elektrolysen des Ammoniumoxalates mit Wechselstrom, daß nur die

Oxydation des Oxalsäurerestes, nicht aber auch die von Ammoniak stattfindet. Es läßt sich dies wohl so erklären, daß in der Lösung eigentlich nur $NH_4$ Ionen anwesend sind, dagegen nur sehr wenig Ammoniak vorliegt, welches, wie die Versuche von Herrle zeigen, allein oxydiert werden kann.

## b) Ferricyankalium und Ammoniumoxalat.

Nach diesen Voruntersuchungen wurde eine 5%ige Ferricyankaliumlösung unter Zusatz von 2% Ammoniumoxalat bei einer Stromstärke von 3 Amp. elektrolysiert, wobei sich eine Spannung von 5,3 Volt ergab, die bis zum Schluß auf 4,8 Volt fiel.

Folgende Tabelle zeigt die pro 20 Minuten erhaltenen Gasmengen und deren einzelne Bestandteile.

Die erste Teilelektrolyse dauerte 30 Minuten.

| Potential | Gesamtg. ccm | $CO_2$ ccm | H ccm | O ccm | N ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| — 0,57 | | | | | |
| — 0,49 | 69,0 | 58,8 | 3,93 | 1,6 | 4,7 |
| — 0,47 | 50,4 | 45,4 | 3,0 | 0,5 | 1,5 |
| „ | 47,3 | 41,4 | 4,7 | 0,4 | 0,8 |
| — 0,46 | 74,8 | 57,7 | 15,4 | 0,5 | 1,2 |
| — 0,45 | 56,3 | 37,4 | 17,3 | 0,4 | „ |
| „ | 55,4 | 30,1 | 22,6 | 0,3 | 2,4 |
| „ | 56,4 | 24,9 | 30,0 | 0,5 | 1,0 |
| „ | 43,5 | 15,9 | 26,2 | 0,2 | 1,2 |
| „ | 36,7 | 11,3 | 24,0 | „ | „ |
| „ | 32,0 | 9,0 | 22,0 | 0,1 | 0,9 |
| „ | 31,5 | 8,3 | 22,2 | „ | „ |
| „ | 30,1 | 7,2 | 22,0 | „ | 0,8 |

Die Lösung färbte sich im Laufe des Versuches grün. Auf Zusatz von Salzsäure brauste der Elektrolyt auf, indem Kohlensäure entwich. Auch hier

nahm die Kohlensäureausbeute konstant ab. Nach Verlauf von 2 ½ Stunden ergab sich die größte Wasserstoffausbeute, so daß hier die Reduktion als beendigt angesehen werden kann. Das Potential hatte schon nach dem 5. Zeitintervall einen bleibenden Wert angenommen. Eine Gehaltsbestimmung der Lösung ergab am Anfang pro 5 ccm einen Verbrauch von 15,2 ccm, am Ende einen solchen von 9,65 ccm $^1/_{20}$ n Natriumthiosulfat; es waren also 35 % Ferricyankalium reduziert worden bezw. 65 % davon unverändert geblieben; es stellten sich genau dieselben Konzentrationsverhältnisse zwischen Ferri- und Ferrocyankalium her, wie bei der Elektrolyse einer 5%igen Ferricyankaliumlösung unter Zusatz von 2 % Oxalsäure.

Demnach verläuft die Reduktion von Ferricyankalium bei Gegenwart vom Ammoniumoxalat genau so wie wenn Oxalsäure angewendet wird, was sich schon aus dem Verhalten des Ammoniumoxalates für sich bei der Elektrolyse folgern ließ. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß dieser Versuch wiederholt wurde, wobei ich auf dieselben Resultate stieß, wie bei dem eben besprochenen Versuch.

## Ferricyankalium und Hydrazin bezw. Hydroxylamin.

Zu den Stickstoff-Wasserstoffverbindungen, welche außer dem Ammoniak bei der Reduktion des Ferricyankaliums noch in Betracht kommen, gehören auch Hydrazin und Hydroxylamin. Die freien Substanzen, bezw. deren wässerige Lösungen sind zwar leicht zersetzlich, nicht aber die Salze. Beide Körper wirken stark reduzierend, geben also bei der Elektrolyse Veranlassung zur Bildung von

Wasserstoff, der die Reduktion des Ferricyankaliums bewerkstelligt. Da die Salze in alkalischen Lösungen bereits ohne Strom Ferricyankalium stürmisch zersetzen bezw. reduzieren, so mußte ein Zusatz von Alkali vermieden werden, in welchem Punkte sich also diese Untersuchungen von denen mit Ammoniak und Ammonoxalat ganz wesentlich unterscheiden.

## Elektrolyse von Hydrazinsulfat mit Wechselstrom.

Zunächst ging ich dazu über, das Verhalten des Hydrazinsulfates für sich bei der Wechselstromelektrolyse zu erforschen. Eine solche Elektrolyse führte ich mit einer $2^1/_2$ %igen Lösung von Hydrazinsulfat aus.

Die Zersetzung des Salzes durch den Strom hat man sich so vorzustellen, daß durch elektrolytische Oxydation des Hydrazins an der jeweiligen Anode Stickstoff und Wasser entstehen; da aber eine Reduktion des Hydrazins nicht eintreten kann, wird der an der Kathode entstehende Wasserstoff gasförmig entweichen, so daß die durch Elektrolyse gebildeten Volumen von Wasserstoff und Stickstoff sich verhalten müssen, wie 2:1, was folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht:

| Anode | Kathode |
|---|---|
| 2 O | 4 H |
| $N H_2 — N H_2$ | |
| $N_2 + 2 H_2 O$ | $2 H_2$ |

Während Herrle bei der Elektrolyse des Ammoniaks im entwickelten Gas konstant einen Gehalt von 0,5 % Sauerstoff nachweisen konnte, gelang

es bei der Oxydation des Hydrazins ein vollständig sauerstoff-freies Gas zu erhalten. Natürlich enthielt das anfangs entwickelte Gas etwas Sauerstoff, aus der Luft herrührend. Bei den später durchgeführten Gasanalysen konnte jedoch keine Spur von Sauerstoff mehr aufgefunden werden. Die Oxydation des Hydrazinsulfates geschieht also außerordentlich energisch. Die Volumina von Wasserstoff und Stickstoff verhielten sich durchweg wie 2 : 1, so daß die obige Annahme, wonach Hydrazin durch den Strom glatt zu Stickstoff oxydiert wird unter Entwicklung des dem verbrauchten Sauerstoff entsprechenden Wasserstoffs, aufs Beste bestätigt wird.

Es war schon im Hinblick auf das Ammoniak von großem Interesse, den Zusammenhang zwischen Stromstärke und Zeit bei der Elektrolyse des Hydrazinsulfates festzustellen.

Folgende Tabelle enthält die Anzahl Minuten, welche erforderlich sind, 100 ccm Gas mittels der angegebenen Stromstärke zu entwickeln, sowie die zugehörigen Spannungen.

| Stromstärke in Amp. | Spannung in Volt | Zeit in Minuten |
|---|---|---|
| 1 | 3,1 | 15 |
| 1 | 3,0 | 15 |
| 1,5 | 3,5 | 9,3 |
| 2,0 | 3,8 | 7,0 |
| 2,5 | 4,4 | 5,3 |
| 3,0 | 5,0 | 4,0 |
| 4,0 | 6,1 | 3,0 |
| 4,0 | 6,1 | 3,0 |

Es zeigt sich auch hier, wie schon stets beobachtet wurde, daß die Erhöhung der Stromstärke eine Vergrößerung des elektrolytischen Effektes des Wechselstromes bedeutet.

Während nach Herrle bei der Elektrolyse des Ammoniaks in normaler Lösung 1 1/2 Amp. Strom-

stärke in durchschnittlich 27 Minuten 100 ccm Gas entwickeln konnten, entstand bei einer $2^1/_2\,\%$-igen Hydrazinsulfatlösung bezw. einer $n/_5$ Hydrazinlösung bereits in 9,3 Minuten mit derselben Stromstärke dasselbe Gasvolumen. Theoretisch würde derselbe Strom aus Ammoniak 4 Vol. Gas (1 Vol $N_2$ und 3 Vol $H_2$), aus Hydrazin dagegen $4^1/_2$ Vol. ($1^1/_2$ Vol $N_2$ und 3 Vol $H_2$) entwickeln, daher müßte, wenn es nur auf die Strommenge ankäme, für 100 ccm Gas, das aus Hydrazin gebildet wird, eine Zeit von $27\ \frac{4}{4^1/_2} = 24$ Minuten aufgewendet werden. Da aber schon in 9,3 Minuten aus Hydrazin 100 ccm Gas entwickelt werden, so ergibt sich, daß das Hydrazin ein bedeutend besserer Depolarisator ist, als Ammoniak, und es bestand die Aussicht, daß unter Verwendung dieses Salzes eine weitergehende Reduktion des Ferricyankaliums eintreten könnte, als bei Ammoniak.

## Elektrolysen von Ferricyankalium bei Gegenwart von Hydrazinsulfat.

Es sei zunächst ein Versuch erwähnt, der mit einer 5 %igen Ferricyankaliumlösung unter Zusatz von 1 % Hydrazinsulfat durchgeführt wurde. Die Theorie verlangt zur vollständigen Reduktion des Ferricyankaliums bloß eine 0,3prozentige Lösung von Hydrazinsulfat der Formel $2(NH_2 . NH_2) . H_2SO_4$ entsprechend. Bei einer konstanten Stromstärke von 3,0 Amp. stieg die Spannung von 5,0 auf 6,0 Volt an. Zunächst wurden alle 10 Minuten, später alle 20 Minuten Gasanalysen ausgeführt.

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über die erhaltenen Resultate:

| Zeit Min. | Gesamtgas-menge ccm | N ccm | H ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 31,0 | 22,9 | 6,4 | 86,0 | — 0,57 |
| 10 | 36,5 | 24,67 | 10,43 | 79,0 | — 0,56 |
| 10 | 42,8 | 28,2 | 14,5 | 74,3 | — 0,55 |
| 10 | 44,6 | 27,0 | 17,5 | 67,6 | — 0,54 |
| 20 | 89,1 | 52,0 | 36,8 | 64,6 | — 0,52 |
| 20 | 76,0 | 34,0 | 42,0 | 38,2 | „ |
| 20 | 50,0 | 20,0 | 30,0 | 25,0 | „ |
| 20 | 36,5 | 12,2 | 24,3 | — | „ |
| 20 | 28,7 | 9,7 | 19,0 | — | „ |

Das Potential der Lösung zeigt bei Anwesenheit des Hydrazinsulfates etwas negativere Werte, als bei Zusatz von Ammoniak bezw. Oxalat. Das Anfangspotential betrug — 0,65 Volt, das Endpotential — 0,52 Volt.

Die Gehaltsbestimmung der Lösung ließ sich nun nicht mehr wie bisher mittels Jod und Natriumthiosulfat ausführen. Wie die folgenden Titrationen zeigen, erhält man dabei zu niedrige Werte infolge der Oxydation von Hydrazin durch das Jod.

Zu diesen Titrationsversuchen wurden 10 g Ferricyankalium auf $^1/_{10}$ mg genau abgewogen, in einen Meßkolben gespült, der 200 ccm faßte, mit einer entsprechenden Menge Hydrazinsulfat versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Der Cylinder beanspruchte zur vollständigen Füllung 180 ccm. Der Rest diente zur mehrmaligen Titration. 5 ccm davon verbrauchen der Theorie nach 15,2 ccm $n/_{20}$ Natriumthiosulfat. In Wirklichkeit belief sich die Anzahl der nötigen ccm des Thiosulfats stets auf weniger. Wurde sofort nach Zugabe von Jodkalium und Salzsäure titriert, so brauchten 5 ccm Lösung 14,0 ccm $n/_{20}$ Thiosulfat. Ließ man jedoch vom Zusatz des Jodkaliums bis zur Titration etwa 2 Minuten verstreichen, so wurden nur mehr 13,0 ccm $n/_{20}$ Thiosulfat pro 5 ccm Lösung verbraucht.

Infolgedessen sah ich mich gezwungen, den Gehalt der Lösung auf andere Weise festzustellen. Bekanntlich wird Ferricyankalium in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Hydrazin fast momentan entfärbt unter heftiger Gasentwicklung, indem das Ferricyankalium unter Bildung von Stickstoff zu Ferrocyankalium reduziert wird.

Man kann also durch Bestimmung des entwickelten Stickstoffs die Menge des Ferricyankaliums erhalten. Bevor ich diese Methode in Anwendung brachte, überzeugte ich mich zuerst durch einige Versuche über ihre Brauchbarkeit.

Als Apparat konnte das Nitrometer mit Anhängefläschchen verwendet werden. Es wurde eine abgewogene Menge von Ferricyankalium mit Alkalihydroxyd versetzt in das Anhängefläschchen gebracht, eine sicher überschüssige Menge von Hydrazinsulfat in das angeschmolzene Gefäß und nach Einstellen der Quecksilbersäule im Nitrometer auf Null die Reaktion durch Vermischen beider Lösungen herbeigeführt. Das erhaltene Gasvolumen wurde genau abgelesen und unter Berücksichtigung von Barometerstand, Wasserdampftension und Temperatur auf Normalzustand umgerechnet. Daraus ergab sich das Gewicht des entwickelten Stickstoffs, aus dem sich die Ferricyankaliummenge nach der Gleichung:

$$4\,K_3\,Fe(CN)_6 + 4\,KOH + NH_2\,NH_2 = 4\,K_4\,Fe(CN)_6 + 4\,H_2O + N_2$$

berechnen läßt.

Zur Prüfung dieser Methode löste ich 4,883 g Ferricyankalium in 50 ccm Wasser auf und verwendete zu einer je 10 ccm davon zur Bestimmung. Es wurden bei 4 Versuchen folgende Mengen an Stickstoff erhalten: 22,85 22,75 22,70 22,90 ccm, durchschnittlich 22,80 ccm. Da die Temperatur 18°, der Barometerstand 693 mm, die Dampftension 15,0 mm betrug, so berechnet sich das Gewicht des entwickel-

ten Stickstoffs zu 23,5 mg. Dem entspricht eine Menge von 0,9701 g Ferricyankalium, während die angewandte Lösung $\frac{4,883}{5}$ = 0,9765 g Ferricyankalium enthielt. Die Zahl 0,9701 kommt dem verlangten Resultat so nahe, daß ich diese Methode ohne weiteres zur Gehaltsbestimmung von Ferricyankaliumlösungen verwenden konnte. In gleicher Weise wurde die Gehaltsbestimmung des Elektrolyten vor und nach der Elektrolyse ausgeführt.

20 ccm des Elektrolyten enthielten zu Beginn des Versuches genau 1 g Ferricyankalium und ergaben mit Hydrazinsulfat und Kalilauge vermischt, im Nitrometer 22,9 ccm Stickstoff. Der Versuch wurde solange fortgeführt, bis das Verhältnis von Stickstoff und Wasserstoff im entwickelten Gasgemenge 1 : 2 war, da dann angenommen werden konnte, daß eine weitere Reduktion nicht mehr stattfand. 20 ccm der elektrolysierten Lösung lieferten dann nur noch 9,6 ccm Stickstoff im Nitrometer. Da sich während des Versuches Temperatur und Barometerstand nicht geändert hatten, so ergibt sich die Menge des reduzierten Salzes aus der Proportion 22,9 : (22,9 — 9,6) = 100 : x zu 58 %.

Während der Elektrolyse hatte sich das Potential allmählich auf —0,52 Volt erhöht, bei welchem Werte es längere Zeit konstant blieb, so daß auch daraus geschlossen werden konnte, daß die Reduktion aufgehört hatte.

Die Lösung färbte sich im Laufe des Versuches grün, wie stets, wenn saure Ferricyankaliumlösungen mit Wechselstrom elektrolysiert wurden. Die Säure rührt natürlich von dem zersetzten Hydrazinsulfat her.

Die Reduktionsdauer belief sich auf 1 Stunde 40 Minuten. Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, wird zu Beginn der Elektrolyse ziemlich viel Wasserstoff zu Reduktionszwecken verbraucht. Später-

hin aber geht ein großer Teil des entwickelten Wasserstoffs infolge der verminderten Konzentration an Ferricyankalium nutzlos fort. Da die Reduktionsdauer gegenüber den Versuchen mit Ammoniak ziemlich verkürzt ist, so ist die Zersetzung des Ferricyankaliums unter Bildung von Berlinerblau durch den Strom viel geringer als bei Ammoniak. Dies zeigt sich schon an den Elektroden, welche sich nur ganz schwach blau färbten.

## Variation in der Stromstärke.

Da bei dem vorausgehenden Versuch ziemlich viel Hydrazin nutzlos oxydiert worden war, wohl infolge der hohen Stromdichte, so wurde noch ein Versuch angesetzt, wobei statt 3 Amp. nur $1^1/_2$ Amp. Stromstärke aufgewendet wurden. Die Spannung, die zu Beginn 3,4 Volt betrug, steigerte sich bis auf 3,9 Volt, was aber wohl nur auf den auf den Elektroden sich bildenden Überzug zurückzuführen ist. Eigentlich hätte eine Abnahme der Spannung wegen des Auftretens von freier Schwefelsäure erfolgen müssen.

Der Versuch ergab folgende Resultate:

| Zeit in Min. | Gesamtgas ccm | O ccm | N ccm | H ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | —0,62 |
| 10 | 23,8 | 1,9 | 16,5 | 3,4 | 90,0 | —0,57 |
| 10 | 29,6 | 2,0 | 22,2 | 5,4 | 88,0 | —0,56 |
| 10 | 25,4 | 0,3 | 17,9 | 7,2 | 80,1 | —0,55 |
| 10 | 22,0 | „ | 16,5 | „ | 78,2 | „ |
| 20 | 40,5 | „ | 33,4 | 16,8 | 74,7 | „ |
| „ | 34,5 | 0,2 | 17,6 | 16,7 | 53,0 | —0,53 |
| „ | 33,5 | 0,1 | 12,5 | 20,9 | 16,0 | „ |
| „ | 24,0 | — | 8,0 | 16,0 | — | „ |

Wie aus dieser Tabelle und der vorigen zu ersehen ist, nahm die Reduktion bei beiden Versuchen dieselbe Zeit, nämlich 1 Stunde 40 Minuten

in Anspruch. Man könnte nun vielleicht meinen, daß hier bei weitem weniger Ferricyankalium reduziert worden wäre, als beim vorausgehenden Versuch. Bei Ausführung der Gehaltsbestimmung der fertig elektrolysierten Lösung wurde jedoch gefunden, daß 20 ccm davon im Nitrometer eine Volumenzunahme von 10,6 ccm bei 18° und 698 mm ergaben, während 20 ccm der frischen Lösung 22,3 ccm Stickstoff lieferten; daraus berechnet sich die Menge des reduzierten Salzes zu 52,5 %.

Man sieht also, daß, obwohl die Reduktionsdauer bei beiden Versuchen dieselbe war, in diesem Falle nur 5,5 % Ferricyankalium weniger reduziert worden waren. Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt auch, daß in der Tat bei der niederen Stromstärke von $1^1/_2$ Amp. die pro Zeitintervall gelieferte Gasmenge und das darin enthaltene Stickstoffvolumen bedeutend geringer ist, als bei der höheren Stromstärke, während der zur Verfügung stehende Wasserstoff viel intensiver ausgenützt wird.

Damit ergiebt sich in der Tat, daß mit der Hälfte der Stromstärke viel weniger Hydrazin nutzlos oxydiert wird, die Reduktionswirkung dagegen fast ebenso kräftig ist, als mit der doppelten Stromstärke.

## Aenderung in der Konzentration des Ferricyankaliums.

Es war von Interesse, außer der Stromstärke auch noch die Konzentration an Ferricyankalium zu verändern, um zu ersehen, ob die Reduktionskraft in diesem Fall dieselbe bleibt.

Die Elektrolyse wurde mit einer 10 %igen Ferricyankaliumlösung unter Zusatz von 1 % Hydrazin durchgeführt. Der Überschuß an Hxdrazinsulfat ist bei diesem Versuche verhältnismäßig geringer als

früher, da die Konzentration des Ferricyankaliums aufs doppelte gesteigert ist. Bei einer Spannung von 3,8 Volt, die bis zum Schluß sich auf 4,2 Volt erhöhte, betrug die Stromstärke 3 Amp.. Die einzelnen Teilelektrolysen beanspruchten 15 Minuten.

Untenstehende Tabelle enthält die gesamten Resultate:

| Gesamtgas ccm | N ccm | O ccm | H ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | — 0,66 |
| 23,3 | 20,0 | 1,2 | 1,7 | 95,75 | — 0,61 |
| 42,3 | 31,3 | 0,3 | 10,45 | 83,4 | — 0,59 |
| 44,0 | 25,0 | — | 19,0 | 62,0 | — |
| 47,4 | 22,4 | | 25,0 | 44,4 | — 0,58 |
| 46,2 | 19,8 | | 26,4 | 33,0 | — 0,56 |
| 45,3 | 18,8 | | 26,5 | 27,0 | — |
| 40,8 | 15,5 | | 25,3 | 18,9 | — 0,55 |
| 36,0 | 13,0 | | 23,0 | 11,0 | — 0,55 |

Bei diesem Versuch wurde das Gas nicht fortlaufend analysiert, sondern bloß nach jedem zweiten Zeitintervall. Die Potentiale der Lösung zeigen natürlich infolge der erhöhten Konzentration an Ferricyankalium etwas größere negative Werte. Die Gehaltsbestimmung der Lösung mittels des Nitrometers ergab, daß ebenso wie bei einer 5 %-igen Lösung 58,0 % Ferricyankalium reduziert worden waren, was sich auch ungefähr daraus schliessen ließ, daß diese Elektrolyse genau die doppelte Zeit (3 Stunden 10 Minuten) in Anspruch nahm, wie jene, bei welcher eine 5 %ige Ferricyankaliumlösung mit derselben Stromstärke elektrolysiert worden war.

Demnach lehrt dieser Versuch, daß bei der erhöhten Konzentration an Ferricyankalium die Reduktionskraft des freiwerdenden Wasserstoffs dieselbe bleibt, wie bei einer geringeren Konzentration.

## Erhöhung des Zusatzes an Hydrazinsulfat.

Schließlich bestand noch die Möglichkeit, durch Erhöhung der Zugabe an Hydrazinsulfat die Reduktionsfähigkeit zu verstärken. Das eine Mal wurde eine $2\frac{1}{2}$ %ige, das andere Mal eine $4\frac{1}{2}$ %ige Hydrazinsulfatlösung verwendet, während die Konzentration der Ferricyankaliumlösung 5 % betrug. Bei einer konstanten Stromstärke von 3 Amp. belief sich die Spannung durchweg auf 4,1 Volt in beiden Versuchen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Untersuchungen 5prozentiger Ferricyankaliumlösungen unter Zusatz von $2\frac{1}{2}$ % bezw. $4\frac{1}{2}$ % Hydrazinsulfat.

Die einzelnen Elektrolysen dauerten 10 Minuten.

I. $2\frac{1}{2}$ %ige Hydrazinsulfat

| Gesamtgas ccm | N ccm | H ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|
| | | | | — 0,61 |
| 24,4 | 20,4 | 2,45 | 95,0 | |
| 32,5 | 25,2 | 6,8 | 86,4 | — 0,57 |
| 51,2 | 32,5 | 18,6 | 71,4 | |
| 65,7 | 35,7 | 30,0 | 58,6 | — 0,55 |
| 76,0 | 37,5 | 38,5 | 50,0 | |
| 90,0 | 39,0 | 51,0 | 34,5 | — 0,54 |
| 79,4 | 33,6 | 46,0 | 31,7 | |
| 85,6 | 35,6 | 50,0 | 29,6 | — 0,53 |
| 79,5 | 29,5 | „ | 15,0 | |
| 78,0 | 28,0 | „ | 10,7 | — 0,52 |
| 60,8 | 20,8 | 40,0 | — | |
| 30,5 | 10,4 | 20,8 | — | — 0,52 |

II. $4\frac{1}{2}$ % Hydrazinsulfat

| Gesamtgas ccm | N ccm | H ccm | Ausnützg. d. H. in % | Potential |
|---|---|---|---|---|
| | | | | — 0,62 |
| 29,4 | 23,0 | 4,6 | 90,0 | — 0,59 |
| 40,8 | 27,0 | 12,3 | 77,2 | — 0,58 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 50,0 | 29,0 | 21,0 | 63,8 | |
| 57,1 | 31,0 | 25,8 | 60,0 | |
| 67,4 | 33,1 | 34,0 | 48,6 | — 0,56 |
| 72,6 | 33,8 | 38,6 | 42,9 | |
| 76,6 | 32,4 | 44,1 | 31,9 | — 0,55 |
| 78,0 | 32,7 | 45,3 | 30,8 | |
| 78,2 | 30,7 | 47,3 | 22,6 | |
| 70,6 | 26,7 | 43,9 | 17,8 | — 0,53 |
| 75,5 | 29,0 | 46,7 | 19,4 | |
| 69,8 | 25,4 | 44,4 | 12,6 | |
| 69,0 | 24,9 | 44,1 | 11,6 | — 0,52 |
| 62,0 | 22,0 | 40,1 | 9,8 | |
| 58,1 | 18,7 | 39,4 | — | — 0,52 |

Wie die Tabellen zeigen, unterscheiden sich die beiden Versuche hinsichtlich der Reduktionsdauer. Während bei $2^1/_2$ % Hydrazinsulfatzusatz die Reduktion nach 1 Stunde 40 Minuten vollständig aufhört, d. h. die entwickelten Gase Wasserstoff und Stickstoff das Verhältnis 2 : 1 aufwiesen, konnte bei $4^1/_2$ % Hydrazinsulfatzusatz erst nach dem 14. Zeitintervall (2 Stunden 20 Minuten) die dem Stickstoff äquivalente Wasserstoffmenge im entwickelten Gase vorgefunden werden.

Wollte man sich auf diese Ergebnisse allein stützen, so müßte man annehmen, daß in den beiden Versuchen hinsichtlich der Mengen an reduziertem Ferricyankalium große Abweichungen vorlägen. Die Gehaltsbestimmungen der beiden Lösungen aber bestätigten diese Annahmen nicht.

60 ccm der fertig elektrolysierten Lösung ergaben im Falle I eine Volumenzunahme von 13,8 ccm im Nitrometer bei einer Temperatur von 18°, einem Barometerstand von 713 mm, und einer Wasserdampftension von 15 mm, während 20 ccm der ursprünglichen Lösung unter denselben Temperatur- und Druckverhältnissen 22,4 ccm Stickstoff lieferten, woraus sich nach der Gleichung:

$$3 \cdot 22{,}4 : (3 \cdot 22{,}4 - 13{,}8) = 100 : x$$

die Menge des reduzierten Ferricyankaliums zu 79,5 % berechnet.

60 ccm der elektrolysierten Lösung ergaben im Falle II ebenfalls eine Volumenzunahme von 13,8 ccm bei einer Temperatur von 18°, einem Barometerstand von 712 mm und einer Dampftension von 15 mm. Die pro 20 ccm der nicht elektrolysierten Lösung erhaltenen 22,5 ccm Stickstoff waren bei derselben Temperatur unter einem Druck von 710 mm gemessen worden, woraus sich ergiebt, daß ebenfalls 79,5 % Ferricyankalium verschwunden waren.

Wenn man die Tabellen genauer besieht, so zeigt sich, daß bei 4½ % Hydrazinzusatz die Ausnützung des Wasserstoffs etwas geringer ist, als bei 2½ %, woraus sich unmittelbar die verschieden lange Zeit betragende Reduktionsdauer erklärt.

Die beiden Versuche lehren, daß wie bei der Oxalsäure eine erhöhte Zugabe an Reduktionsmittel im Stande ist, einen größeren Prozentsatz des Ferricyankaliums zu reduzieren. Ein zu großer Überschuß zeigt jedoch den Nachteil, daß die Reduktionsdauer verlängert, bezw. der Gang der Reaktion verlangsamt wird.

Hinsichtlich der beiden Versuche, bei denen 1 %ige und 2½ %ige Hydrazinsulfatlösungen zur Verwendung kamen, ist auch noch zu bemerken, daß, obwohl in beiden Fällen verschieden große Mengen Ferricyankalium reduziert worden waren, sich die Reduktionsdauer dennoch gleichblieb. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß mit der erhöhten Zugabe an Hydrazinsulfat nicht allein die Reduktionskraft, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bedeutend verstärkt wird.

## Elektrolyse von Hydroxylaminsulfat mit Wechselstrom.

Zunächst war es notwendig, das Verhalten des Hydroxylamins für sich bei der Elektrolyse zu studieren.

Auch das Hydroxylamin wird bei der Einwirkung des Wechselstromes oxydiert. Der Oxydationsvorgang des Hydroxylamins spielt sich im großen und ganzen weniger einfach ab als bei den anderen Stickstoffverbindungen wie Ammoniak und Hydrazin. Man darf bei der Wechselstromelektrolyse die Entstehung der folgenden Produkte erwarten: Stickoxydul, Wasserstoff und Stickoxyd. Die Ausführung der Gasanalysen ist deshalb mit großen Schwierigkeiten verknüpft, denn außer der Bestimmung von Stickoxyd ist auch die Analyse von Stickoxydul nicht sehr einfach durchzuführen und kann wegen der großen Löslichkeit desselben in Wasser sehr ungenau sein. Die Analyse der bei der Elektrolyse entstehenden Gase geschah in folgender Weise:

Das Gas wurde aus dem Eudiometerrohr in eine Hempel'sche Bürette übergeführt, die mit Quecksilber gefüllt war. Um zu prüfen, ob Stickoxyd vorhanden ist, wurden in einer zweiten mit Quecksilber gefüllten Bürette einige ccm Sauerstoff abgemessen, dessen Gehalt an Stickstoff vorher bestimmt wurde. Die beiden Gasmengen wurden nun nacheinander in eine Wasserpipette geleitet. Wäre Stickoxyd im Gase vorhanden gewesen, so hätte sich dieses mit Sauerstoff zu Stickdioxyd verbunden, welch letzteres von Wasser unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure aufgenommen wird. Es sei gleich hier bemerkt, daß bei keiner Analyse der durch Elektrolyse des Hydroxylaminsulfats gewonnenen Gase sich auf diese Art eine Volumenminderung konstatieren ließ; damit ist also

erwiesen, daß durch die Elektrolyse des Hydroxylaminsulfates kein Stickoxyd entsteht.

Zur Bestimmung des Stickoxyduls verwendete ich die Methode von Winkler, wonach dieses Gas, mit überschüssigem Wasserstoff vermengt, durch die erhitzte Drehschmidt'sche Kapillare geleitet wird. Nach der Gleichung

$$1 \text{ Vol } N_2O + 1 \text{ Vol } H_2 = 1 \text{ Vol } N_2 + 0 \text{ Vol } H_2O$$

tritt eine Kontraktion von 1 Volumen ein, so daß also die Kontraktion gleich dem vorhandenen Stickoxydul ist.

Bei Ausführung der Bestimmungen brauchte dem Gase kein Wasserstoff zugemischt werden, da dasselbe schon genügende Mengen davon enthielt.

Um schließlich noch die Wasserstoffmenge zu erhalten, welche nach dieser Operation im Gas noch vorhanden war, wurde der restierende Wasserstoff mit Luft gemischt und über der erhitzten Palladiumasbestkapillare verbrannt.

Bei der Elektrolyse des Hydroxylamins diente als Elektrolyt eine 3%ige Hydroxylaminsulfatlösung. Während des Versuches wurden die Stromstärken variiert, um dadurch gleichzeitig den Einfluß derselben zu prüfen.

Die in den ersten $^5/_4$ Stunden entwickelten Gasmengen wurden entweichen gelassen, da die Analyse wegen der großen Löslichkeit von Stickoxydul in Wasser kein richtiges Bild von der Zusammensetzung der entwickelten Gase bezw. von dem Reaktionsverlauf gegeben hätte. Erst nachdem angenommen werden konnte, daß sich der Elektrolyt vollständig mit Gas gesättigt hatte, sind Gasanalysen regelmäßig ausgeführt worden.

Folgende Tabelle enthält die zugehörigen Resultate:

| Minuten | Amp. | Volt | $N_2O$ ccm | H ccm |
|---|---|---|---|---|
| 50 | 2,5 | 7,7 | 30,0 | 65,1 |
| 50 | „ | 7,4 | 30,7 | 67,05 |
| 51 | „ | 6,8 | 33,0 | 66,1 |
| 40 | 3,5 | 7,7 | 32,9 | 66,5 |
| 40 | „ | 6,8 | 32,6 | 66,1 |
| Minuten | Amp. | Volt | $N_2O$ ccm | H ccm |
| 30 | 4,0 | 6,6 | 33,1 | 66,4 |
| 35 | 3,0 | 5,0 | 11,1 | 38,1 |
| 45 | „ | 4,6 | 12,2 | 38,0 |
| 41 | 4,0 | 5,3 | 22,0 | 77,8 |
| 41 | „ | 5,0 | 20,1 | 79,5 |

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, nimmt die Spannung trotz der Erhöhung der Stromstärke ab infolge der Bildung von freier Schwefelsäure, die bedeutend besser leitet, als das Salz des Hydroxylamins.

Die Gasentwicklung ist bei weitem geringer als bei den Hydrazinsulfatlösungen. Aus einer $^1/_5$ n Hydrazinsulfatlösung wurden z. B. mit 2,5 Amp. Stromstärke innerhalb 5,3 Minuten ebensoviel Gas entwickelt, wie aus der $^1/_3$ n Hydroxylaminlösung (3 %ige Hydroxylaminsulfatlösung) mit derselben Stromstärke nach Verlauf von 50 Minuten.

Dieser Vergleich lehrt, daß das Hydroxylamin sehr viel schlechter depolarisiert, als Hydrazin, weshalb sich erwarten ließ, daß die Reduktion des Ferricyankaliums nur in geringem Maßstab vor sich geht.

Hinsichtlich der Ergebnisse der Gasanalysen ist zu bemerken, daß sich außer Stickoxydul und Wasserstoff nur ein wenig Stickstoff vorfand, der der eingeschlossenen Luft entstammte, während Stickoxyd sich nicht einmal in Spuren nachweisen ließ.

Das Verhältnis von Stickoxydul zu Wasserstoff gestaltete sich nicht sofort wie 1 : 2, sondern

stellte sich erst nach einiger Zeit auf diesen Wert ein. Es dürfte sich dies daraus erklären lassen, daß anfänglich noch etwas Stickoxydul vom Elektrolyten zurückgehalten wurde.

Nachdem die Lösung $7^1/_2$ Stunden lang mit verschiedenen Stromstärken elektrolysiert worden war, ohne daß sich das Verhältnis zwischen Stickoxydul und Wasserstoff merklich geändert hätte, nahm auffallenderweise die Ausbeute an Stickoxydul ganz erheblich ab, so daß sich schließlich die Menge des Wasserstoffs zu der des Stickoxyduls verhielt wie 4 : 1. Mit Abnahme der Hydroxylaminsulfatmenge muß also der elektrolytische Vorgang eine ganz erhebliche Änderung erlitten haben. Aus dem Umstand, daß die Wasserstoffmenge wächst, läßt sich ohne weiteres schließen, daß Oxydationsprodukte nicht gasförmiger Art im Elektrolyten entstanden sein müssen. Als solche kommen eigentlich nur salpetrige Säure uud Salpetersäure in Betracht. Es wurde daher der Elektrolyt nach Beendigung des Versuches genau untersucht. Eine Probe der Lösung mit Sulfanilsäure und $\alpha$ Naphtylamin versetzt, ergab nur eine ganz schwache Rotfärbung, so daß, wenn salpetrige Säure sich gebildet hat, dieselbe nur in winziger Menge vorlag. Die Reaktion an Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriol trat dagegen sehr kräftig ein, so daß man die obige Abweichung in der Gasanalyse wohl auf die Bildung dieses Körpers zurückführen kann.

Das Auftreten von Salpetersäure legte die Vermutung nahe, daß auch kleine Mengen von Ammoniak durch Reduktion derselben entstanden sein könnten. Die Prüfung auf Ammoniak in der Lösung mit Kalilauge ergab auch ein positives Resultat, doch könnte das Ammoniak auch durch Zersetzung von Hydroxylamin sich gebildet haben, etwa nach der Formel: $3\,NH_2NH_2 = NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$.

Ich habe versucht, die Ammoniakmenge zu bestimmen, und zwar wollte ich die Analyse in der Weise ausführen, daß ich einer Probe der Lösung zunächst Fehling'scher Lösung im Überschuß zusetzte, um das Hydroxylamin dadurch unter Bildung von Stickoxydul zu zerstören, worauf das durch das Alkali der Fehling'schen Lösung in Freiheit gesetzte Ammoniak abdestilliert, und mit $^n/_{16}$ Schwefelsäure titriert werden sollte. Merkwürdigerweise aber wurden dabei so große Mengen an Ammoniak gewonnen, daß das Resultat außerordentlich unwahrscheinlich ist. Es können daher diese Versuche, die Bildung von Ammoniak und deren Menge festzustellen, nicht als beweiskräftig gelten.

Außerdem bestimmte ich auch die Menge der entstandenen Salpetersäure. Die Untersuchung geschah folgendermaßen:

40 ccm des Elektrolyten wurden unter Zusatz von Fehling'scher Lösung, welche das überschüssige Hydroxylamin zerstören sollte, zum Kochen erhitzt, bis das vorhandene Ammoniak vollständig ausgetrieben war, bezw. rotes Lakmuspapier, über die kochende Lösung gehalten, nicht mehr gebläut wurde. Nach Zugabe von Zinkstaub erhitzte ich abermals zum Kochen und leitete das gebildete Ammoniak in eine Vorlage, in der sich 20 ccm $^n/_{16}$ Schwefelsäure befanden. Durch Titration ließ sich feststellen, daß durch das Ammoniak 2,1 ccm neutralisiert worden waren. 180 ccm Elektrolyt entsprechen also $4{,}5 \cdot 2{,}1 = 9{,}45$ ccm $^n/_{16}$ Schwefelsäure. Da nun 1 Mol Salpetersäure bei der Reduktion 1 Mol Ammoniak liefert, so berechnet sich die Menge der entstandenen Salpetersäure zu $\frac{9{,}45}{1000} \cdot \frac{63}{16}$ = 37 mg.

## Elektrolyse von Ferricyankalium bei Gegenwart von Hydroxylaminsulfat.

Nach diesen Vorversuchen führte ich die Elektrolyse einer 5 %igen Ferricyankaliumlösung unter Zusatz von 1 % Hydroxylaminsulfat aus. Bei einer Stromstärke von 3 Amp. betrug die Spannung zunächst 5,3 Volt, fiel jedoch bis zum Schluß auf 5,1 Volt.

Die gewonnenen Resultate finden sich in folgender Tabelle:

| Potential — 0,59 | Gesamtg. ccm | Zeit in Min. | NO ccm | $N_2O$ ccm | H ccm |
|---|---|---|---|---|---|
| — 0,55 | 17,1 | 45 | 3,0 | 0 | 2,0 |
| „ | 29,0 | 25 | 3,8 | 3,4 | 19,2 |
| — 0,54 | 39,2 | „ | 6,5 | 4,0 | 28,3 |
| „ | 40,0 | „ | 6,8 | 3,3 | 29,1 |
| „ | 41,2 | „ | 6,7 | 3,7 | 30,7 |

Im auffallenden Gegensatz zu den gasanalytischen Ergebnissen der reinen Hydroxylaminsulfatlösung fand sich hier im Gasgemenge stets Stickoxyd vor. Man könnte annehmen, daß die Oxydation des Hydroxylamins bei Gegenwart von Ferricyankalium in anderer Weise vor sich geht und sich anstatt Stickoxydul teilweise Stickoxyd bildet. Doch scheint eher der folgende Vorgang zur Bildung von Stickoxnd zu führen.

Wie schon bei der Elektrolyse des Hydroxylaminsulfats für sich erwähnt wurde, entsteht dabei Salpetersäure, deren Bildung sicher so zu erklären ist, daß zuerst salpetrige Säure auftritt, die dann weiter zu Salpersäure oxydiert wird. In der Ferricyankaliumhaltigen Lösung wird nun bei der Elektrolyse Ferrocyankalium gebildet, welches mit der bei der Oxydation des Hydroxylamins auftretenden salpetrigen Säure sofort reagiert im Sinne des von Schäffer aufgefundenen Vorganges entsprechend der Gleichung:

$$K_4 Fe Cy_6 + 2 HNO_2 + H_2 SO_4 =$$
$$K_3 Fe Cy_6 + H_2 0 + 2 NO + K HSO_4$$

wodurch Stickoxyd entsteht.

Das Auftreten von Stickoxyd bedingte natürlich eine Abänderung der Analyse.

Um zu zeigen, in welcher Weise eine vollständige Gasanalyse durchgeführt bezw. durchgerechnet wurde, möchte ich das folgende Beispiel genau besprechen:

Im 3. Zeitintervall des vorigen Versuches entwickelten sich 39,2 ccm Gas. Dasselbe wurde in der schon angegebenen Weise mit 4,7 ccm 94 %igem Sauerstoff in der Wasserpipette gemischt, wobei sich eine Kontraktion von 9,7 ccm ergab. Das vorhandene Stickoxyd berechnet sich hieraus zu $9{,}7\ ^2/_3 = 6{,}5$ ccm, wenn man annimmt, daß sich 2 Vol NO mit 1 Vol $O_2$ zu 2 Vol $NO_2$ verbinden, welches von Wasser, unter Bildung von salpetriger Säure und Salpersäure aufgenommen wird. Bei der nun folgenden Verbrennung des Gemisches von Stickoxydul, Wasserstoff und Sauerstoff in der Drehschmidtschen Kapillare verschwindet außer dem Sauerstoff auch noch das zu seiner Verbrennung notwendige Volumen Wasserstoff zu Wasser. Das Volumen des vorhandenen Sauerstoffs setzt sich zusammen 1.) aus dem Reste der Sauerstoffmenge, welche nach der Oxydation des Stickoxyds übrig bleibt. Diese berechnet sich zu $4{,}7 \cdot \frac{94}{100} - {}^1/_2 \cdot 6{,}5 = 1{,}17$ ccm.

2.) aus der Sauerstoffmenge, welche die in der Drehschmidt'schen Kapillare eingeschlossene Luft enthält. Der Inhalt der Kapillare beträgt 1,65 ccm, woraus sich die Sauerstoffmenge zu 0,33 ccm ergibt. Bringt man von der Kontraktion 8,6 ccm die 3fache Menge des Gesamtsauerstoffs in Abzug, so folgt aus der Differenz $8{,}6 - 3 \cdot (1{,}17 + 0{,}33) = 4{,}0$ ccm das Volumen des Stickoxyduls.

Die Gesamtmenge des Wasserstoffs setzt sich aus mehreren Teilen zusammen:

1.) Der vorhandene Sauerstoff (1,17 + 0,33) ccm beansprucht das doppelte Volumen Wasserstoff, um Wasser zu bilden.

2.) Zur Reduktion des Stickoxyduls zu Stickstoff ist dasselbe Volumen Wasserstoff erforderlich, das dem Stickoxydul entspricht (4,0 ccm).

3.) Der schließlich noch verbleibende Rest von Wasserstoff betrug 21,3 ccm.

Das Gesamtvolumen des Wasserstoffs berechnet sich somit zu (21,4 + 4,0 + 3,0) 28,3 ccm.

Die Summe der einzelnen Gasbestandteile ergibt 38,8 ccm, während im Ganzen 39,2 ccm entwickelt wurden.

Damit ist bewiesen, daß die Berechnung unter Zugrundelegung der Gleichung:

$2\ \text{Vol}\ NO + 1\ \text{Vol}\ O_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$

vollständig stimmende Resultate liefert.

Die Lösung war $2^1/_2$ Stunden lang der Behandlung mit Wechselstrom unterworfen worden. Man kann wohl annehmen, daß die Reduktion schon nach ungefähr $^5/_4$ Stunden zum Stillstand gelangt, weil das Potential schon nach dem 3. Zeitintervall einen konstanten Wert annimmt, nämlich — 0,54 Volt.

Da das entwickelte $N_2O$ zum größten Teil vom Elektrolyten absorbiert wird und nebenbei auch noch Stickoxydbildung eintritt, so kann aus den Ergebnissen der Gasanalysen allein nicht leicht ein Rückschluß auf das Ende der Reaktion gezogen werden. Man könnte vielleicht annehmen, daß dann keine Reduktion des Ferricyankaliums mehr erfolgt, wenn die Wasserstoffausbeute in 2 aufeinanderfolgenden Zeitintervallen dieselbe bleibt, was beim 4. und 5. Zeitteil auch der Fall ist.

Hinsichtlich der Titrationen von Ferricyankaliumlösungen, die Hydroxylaminsulfat enthalten, ist folgendes zu bemerken:

Da Ferricyankalium in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Hydroxylaminsulfat ebenso stürmisch zu Ferrocyankalium reduziert wird, wie bei Zusatz von Hydrazinsulfat, so versuchte ich, die Gehaltsbestimmung auf gasanalytischem Wege auszuführen. Eine Prüfung dieser Methode ergab jedoch immer zu niedere Resultate, weil Stickoxydul teilweise von der Lösung zurückgehalten wurde.

Ich versuchte deshalb Ferricyankalium trotz der Anwesenheit von Hydroxylaminsulfat mittels Jod und Thiosulfat zu titrieren. Wenn man der Lösung sofort nach Zugabe von Jodkalium und Salzsäure Thiosulfat im Überschuß zufließen läßt, so ergeben sich auch hier sehr genaue Resultate. Statt 15,2 ccm $n/_{20}$ Thiosulfat, die der Theorie nach 5 ccm einer 5 %igen Ferricyankaliumlösung verlangen, wurden 15,05 — 15,15 ccm $n/_{20}$ Thiosulfat verbraucht. Dieser Vergleich zeigt, daß Ferricyankaliumlösungen auch bei Anwesenheit von nicht zuviel Hydroxylaminsulfat ohne Bedenken maßanalytisch mittels Jod und Thiosulfat bestimmt werden können.

Die unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Titrationen zeigen, daß entsprechend der geringeren Änderung des Potentials der Lösung ziemlich wenig Ferrocyankalium entstanden war. Während zu Beginn des Versuches 5 ccm Elektrolyt 15,1 ccm $n/_{20}$ Thiosulfat verbrauchten, beanspruchten nach Stromunterbrechung 5 ccm immer noch 11,65 ccm davon, so daß nur 23,0 % Ferricyankalium reduziert worden waren.

Ein weiterer Versuch, der unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde, wie der eben beschriebene, ergab bezüglich der Reduktionsverhältnisse ähnliche Resultate. Die Menge des veränderten Ferricyankaliums betrug dabei 24,1 %.

Ein 3. Versuch, bei dem der Elektrolyt statt 2 1/4 Stunden 3 Stunden der Stromeinwirkung unterworfen wurde, zeigt, daß auch bei längere Zeit

dauerndem Stromdurchgang die Menge des unveränderten Salzes sich gleichbleibt, indem ebenfalls nur 23,8 % Ferricyankalium in Ferrocyankalium verwandelt wurden, bezw. 76,2 % Salz unangegriffen blieben.

Um die Reduktion weiter zu verbessern, blieb nun noch die Möglichkeit übrig, die Konzentration des Hydroxylaminsulfates zu erhöhen.

Es wurde daher noch ein Versuch ausgeführt, bei dem gegenüber dem vorigen Versuch 2 %, also die doppelte Menge Hydroxylaminsulfat der 5%igen Ferricyankaliumlösung zugegeben wurde. Bei einer konstanten Stromstärke von 3 Amp. schwankte die Spannung zwischen 5,2 und 5,0 Volt.

Die sich ergebenden Werte finden sich in untenstehender Tabelle:

| Potential | Gesamtg. ccm | NO ccm | $N_2O$ ccm | H ccm | Minuten |
|---|---|---|---|---|---|
| — 0,59 | | | | | |
| — 0,55 | 22,4 | 4,0 | 1,7 | 9,4 | 60 |
| — 0,54 | 23,0 | 6,4 | 2,2 | 12,9 | 30 |
| — „ | 30,4 | 6,6 | 2,4 | 19,7 | „ |
| — „ | 29,4 | 6,4 | 2,6 | 19,4 | „ |

Auch hier nahm das Potential der Lösung schon nach 1½ Stunden einen konstanten Wert an, nämlich — 0,54 Volt. Zu bemerken ist, daß die Potentiale infolge der Anwesenheit von Hydroxylamin etwas tiefere negative Werte zeigen, als bei Zusatz von Ammoniak bezw. Hydrazin.

Merkwürdigerweise tritt mit der Vermehrung des Hydroxylaminsulfats eine Abnahme in der Gasausbeute ein. Die pro Zeitintervall entwickelte Gasmenge bleibt in den letzten beiden Teilelektrolysen um 10 ccm gegenüber dem vorausgehenden Versuche zurück, obwohl diese statt 25 Minuten 30 Minuten betrugen. Da auch hier in den beiden letzten Zeitintervallen annähernd gleich viel Wasserstoff entwickelt wird, kann daraus ein Schluß auf das

Ende der Reduktion gezogen werden. Letztere ging übrigens einen Schritt weiter, indem statt 11,65 ccm nur mehr 11,0 ccm $n/_{20}$ Natriumthiosulfat verbraucht wurden pro 5 ccm Elektrolyt, woraus sich die Menge des verschwundenen Ferricyankaliums zu 27,2 % berechnet. Natürlich färbte sich der Elektrolyt, wie es immer bei sauren Ferricyankaliumlösungen der Fall war, im Laufe des Versuches grün.

# Zusammenfassung.

In der vorstehenden Arbeit wurde das Verhalten verschiedener Körper, die bei der Wechselstromelektrolyse unter Wasserstoffentwicklung zersetzt werden, gegenüber Ferricyankalium in ihren Reduktionswirkungen näher studiert.

Dabei ergab sich folgendes:

## 1.) Ferricyankalium und Ammoniak.

Die Reduktion bei Anwesenheit von Ammoniak ist vor allem abhängig von der Konzentration des Ferricyankaliums. Während eine 5%ige Ferricyankaliumlösung maximal bis zu 88% bei genügend langer Elektrolysendauer reduziert wird, können von einer 10%igen Ferricyankaliumlösung bloß 18,3% in Ferrocyankalium verwandelt werden. Die Konzentration des Ammoniaks ist von einem weit geringeren Einfluß und äußert sich vornehmlich darin, daß bei hohem Ammoniakgehalt die Reduktion langsam und auch nicht so weit verläuft.

Ein Zusatz von Ammontartrat verhindert die Abscheidung von Ferrihydroxyd nicht und wirkt auf die Reduktion ungünstig. Die Unmöglichkeit der vollständigen Reduktion des Ferricyankaliums wird daran erkannt, daß Ferrocyankaliumlösungen sich sowohl bei Anwesenheit von Ammoniak als ohne letzteres bis zu etwa 12% in Ferricyankalium überführen lassen.

## 2.) Ferricyankalium und Oxalsäure bezw. Ammonoxalat.

In Ferricyankaliumlösungen, die mit Oxalsäure versetzt waren, schreitet die Reduktion des Salzes nicht so weit fort, wie bei Ammoniakzusatz. Oxalsaures Ammonium wirkt in gleicher Weise, wie die freie Oxalsäure selbst, da eine Beteiligung der Ammonium-Jonen nicht vorhanden ist.

## 3.) Ferricyankalium und Hydrazin.

Hinsichtlich des Hydrazins ist zu bemerken, daß dasselbe fast dieselbe Reduktionskraft besitzt, wie Ammoniak, während die Reduktionsgeschwindigkeiten in beiden Fällen beträchtlich von einander abweichen. Die Konzentration des Ferricyankaliums hat auf die Reduktion keinen Einfluß, eine Anderung der Stromstärke, sowie des Zusatzes von Hydrazinsulfat jedoch erweist sich in dieser Beziehung als sehr empfindlich.

## 4.) Ferricyankalium und Hydroxylamin.

Das Hydroxylamin stellt sich in seiner Reduktionsfähigkeit der Oxalsäure an die Seite. Die Konzentration des Hydroxylamins äußert einen verhältnismäßig geringen Einfluß, doch ist er immerhin größer als beim Ammoniak, bei welchem ein solcher erst zu beobachten ist, aber in umgekehrter Richtung, wenn die Konzentration außerordentlich hoch genommen wird.